

建築装飾金具の耐久性の研究

著者	青木 繁夫, 門倉 武夫, 斎藤 いほえ, 鈴木 雅洋, 木下 稔夫
雑誌名	保存科学
号	31
ページ	9-68
発行年	1992-03-30
URL	http://id.nii.ac.jp/1440/00003473/



建築装飾金具の耐久性の研究

青木 繁夫・門倉 武夫・齊藤いほえ*・鈴木 雅洋*・木下 稔夫*

1. はじめに

建築に使用されている金属金具は、鉄あるいは銅とさまざまな材質のものがある。また風雨にさらされる屋外に取り付けられるものから屋内で使用するものまで、取り付けられる場所もさまざまである。数ある金具の中で装飾的な金めっき金具は、社寺建築などを荘厳する最も華やかな金具である。

近年屋外で使用されている建築金具に激しく腐食するものが多くなってきた。その原因としては、工業技術や技術者の確保問題など伝統的技術を支える社会的環境が様変わりしてきたことに影響されて、金具の金属組成や製作技法などに変化が起きていること。さらに大気汚染による酸性雨の発生など保存環境の悪化によって腐食が急速に進行するようになったことなどが原因として考えられる。とくに海岸近くに立地している社寺の金めっき金具に海からの塩風と酸性雨の相乗効果でひどく腐食したものが多い。このような腐食の典型的な例として、島根県大社町に所在する重要文化財「日御碕神社」の金具を挙げる事が出来る。ここでは平成2年度から修理事業が行われており、金具を新造するにあたり耐食性に優れた金具の検討を要請された。

下の宮、上の宮、楼門、回廊など日御碕神社の外部に、彫金と金めっきを施した装飾金具が取り付けられている。神社は日本海に向かって口を開いた谷間に建設されていて、海岸線から数十メートルしか離れていない。海からの風がこの谷を吹きぬけて行くため、波しぶきが直接建物に降りかかる厳しい環境にある。(図-1)昭和44年に修理が行われたとき、銅に電気金めっきして、インクラック(ベンゾトリアゾールを配合したアクリル系樹脂)を塗布した金具が新造され取り付けられた。現在これらの金具は激しく腐食しており、指で押すと崩れる状態である(図-2)。とくに波しぶきがかかる側の楼門と回廊の被害が著しい。

腐食の原因としては、①海塩粒子、②酸性雨、③塩風とともに海岸から吹き付けられる砂な

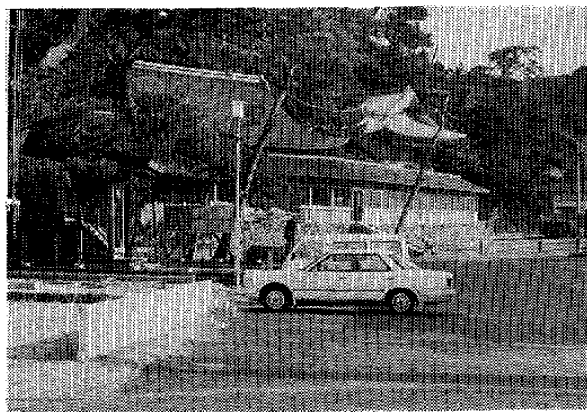


図-1 海岸側から見た日御碕神社

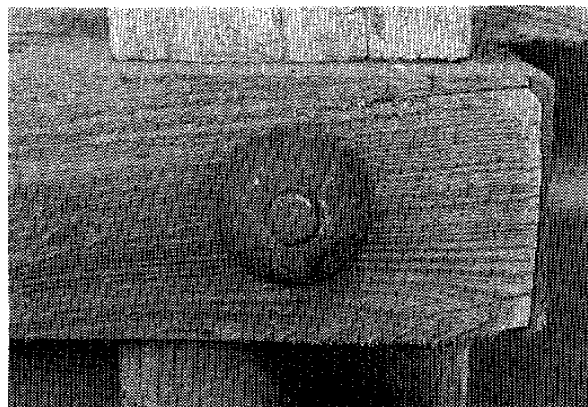


図-2 腐食した金具

* 東京都立工業技術センター

どが考えられる。これらのことを考慮に入れて以下のような実験を行い、より耐久性のある金具の製作を検討した。

- 1) 金具の腐食生成物の分析調査
- 2) 現在製作されている金具の耐久性実験
- 3) 金属素材の耐久性の検討
- 4) 各種表面処理法の検討
- 5) 樹脂塗装の耐久性実験

2. 腐食生成物の分析調査

分析に供した金具は、回廊に設置されていた丸金具である。金具の素材は昭和44年の修理時にいわゆる電気銅を使用して製作したことが分かっている。したがって素材の分析を行わずにX線回折分析によって腐食生成物の同定のみを行った。

2-1 分析試料

分析は、回廊に設置されていた丸金具の半球状部分と釘について行った。両部分ともに層状の緑色した錆が全面に発生している。緑色錆の下には、赤紫色の錆が存在する。この赤紫色の錆の下層にわずかに金の痕跡が確認される。緑色と赤紫色錆部分から試料を採取して同定分析に供した。

2-2 分析法

腐食した金具をそのままの状態で行った。測定装置及び測定条件は次のとおりである。

- ① 測定装置：非破壊式X線回折装置：理学電機株式会社（型式名無し）
- ② 測定条件
管球電圧 : 35 kV, 電流 : 10 mA
X線管球 : クロム (Cr)
フィルター : バナジウム (V)

2-3 分析結果と考察

検出された腐食生成物は、

- 1) 緑色部分——錆の主成分は、塩基性塩化銅 (Atacamite $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\cdot\text{Cl}$) であった (図-3)。
- 2) 赤紫色部分——酸化銅 (Cuprite Cu_2O) であった (図-4)。

検出された酸化銅は、通常どこにでもみられる銅の腐食生成物である。しかし塩基性塩化銅は、塩化物が多い環境中で見られるブロンズ病といわれる悪性の銅錆である。したがってこの塩基性塩化銅は、海水中の塩分の影響によって発生した錆であると言える。

3. 現在製作されている金具の耐久性実験

現在、建築金具として使用されているめっき金具は、一般に電気銅とよばれている銅板を加工した表面に金めっきを施してある。金めっきの方法は、施工者の要求によって①箔鍍金（銅の表面を洗浄したあと、硝酸水銀を塗布し、その上に金箔を載せてアマルガム状態にしてから加熱して水銀を蒸発させる。）②電気めっき ③漆箔が行われている。そして表面保護として

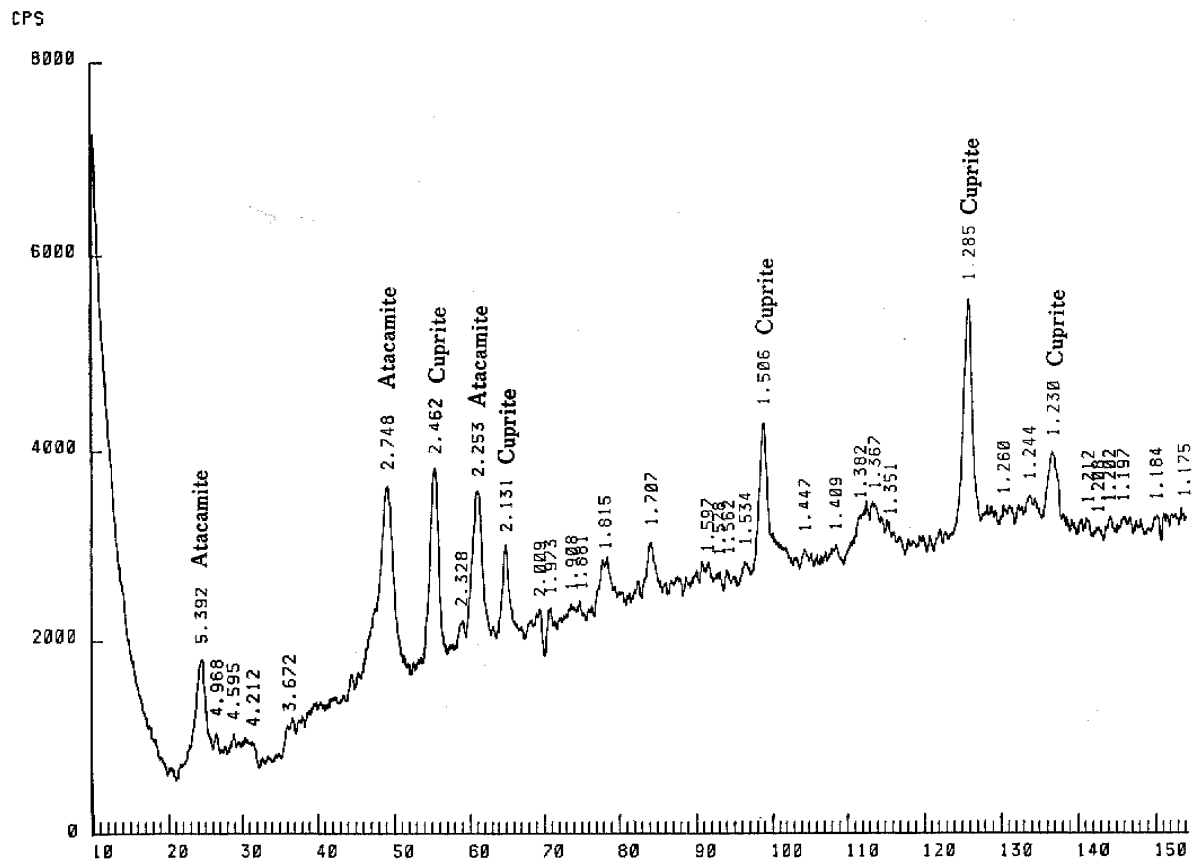


図-3 緑色腐食部のX線回折分析チャート

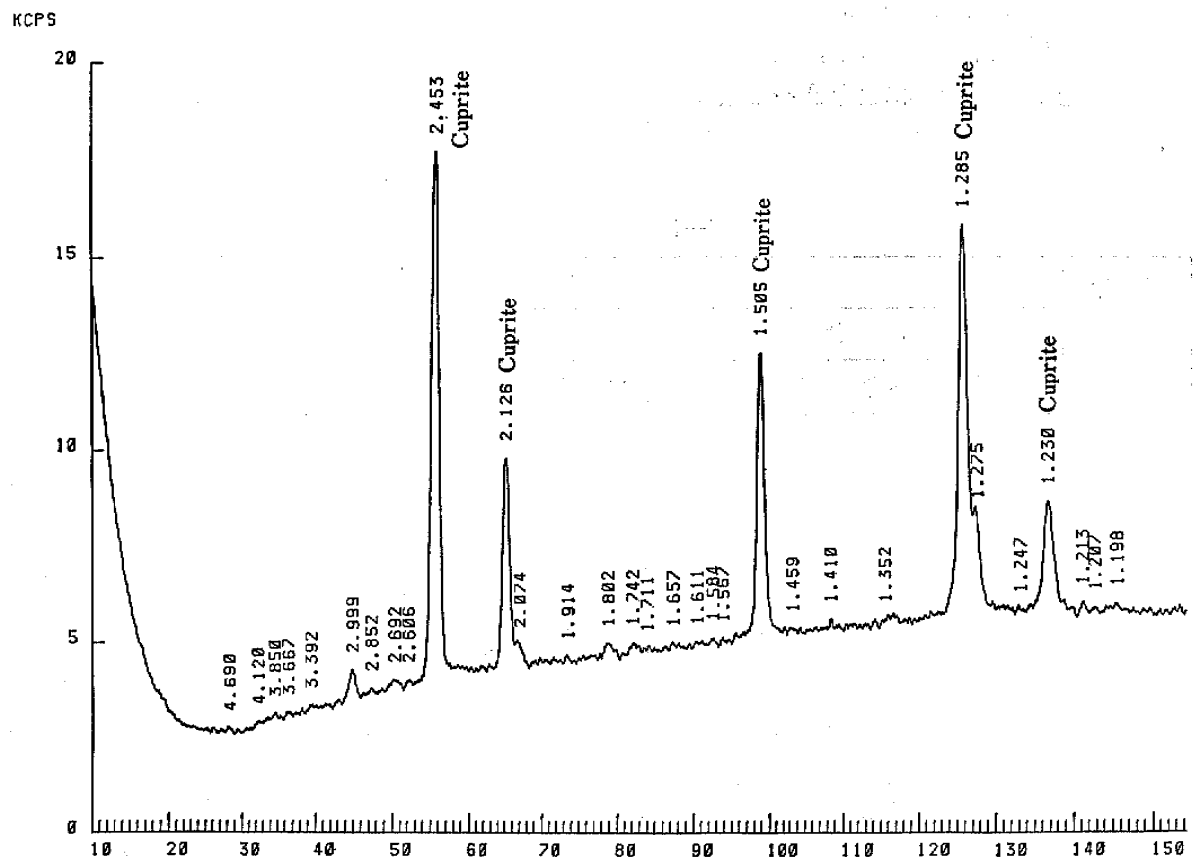


図-4 赤紫色腐食部のX線回折分析チャート

メラミン樹脂系（焼付け乾燥タイプ）を用いたクリアー塗装による保護処理が行われている。

本耐久性試験では、現在使用されている仕様の金具の耐久性を調べることを目的に、最も多く使用されているメラミン樹脂塗装金具とともに一般的により耐久性が優れていると考えられている他の樹脂系の塗装の性能についても同時に検討を行った。検討樹脂としてはメラミン樹脂系に加え、付着性向上を考慮してエポキシ樹脂系とシランカップリング剤、耐候性向上の面からアクリルウレタン樹脂系、アクリルシリコン樹脂系、ふっ素樹脂系を選択した。評価試験としては、現地暴露と並行してウェザーメータによる促進耐候試験と塩水噴霧試験による促進腐食試験とを合わせて行った。なお試験片は、森本鋳金具製作所に依頼して製作し、メラミン樹脂以外の樹脂塗装については森本鋳金具製作所で製作した電気金めっき試験片に我々が刷毛塗りして製作した。

3-1 実験方法

3-1-1 試験片の作成

1) 素材

銅板（縦×横×厚さ：120×90×1 mm）63枚すべて同一の品質のものをを用いた。

2) めっきの種類

電気金めっき、焼漆後金箔押し、箔鍍金2種類（金箔を3枚押しと5枚押し）の計4種類を作成した。

3) 使用塗料

メラミン樹脂系、エポキシ樹脂系、アクリルシリコン樹脂系、アクリルウレタン樹脂系、ふっ素樹脂系2種類（ふっ素樹脂系（I）はプライマー処理としてシランカップリング剤塗布）の計6種類を用いた。

各試験片は屋外暴露用2枚、促進耐候試験用2枚、塩水噴霧試験用2枚、ブランク1枚の計7枚ずつとし、各仕様によりA～Iまでの9種類を試験片とした。試験片一覧を表-1に示す。

表-1 試験片一覧

試験片 No.	表面処理仕様	
	めっき	塗装
A	電気金めっき	メラミン樹脂塗料塗布後焼付け乾燥
B	電気金めっき	シランカップリング剤塗布後ふっ素樹脂塗料（I）塗布
C	電気金めっき	エポキシ樹脂塗料塗布後焼付け乾燥
D	焼漆後金箔押	メラミン樹脂塗料塗布後焼付け乾燥
E	電気金めっき	アクリルシリコン樹脂塗料塗布
F	電気金めっき	アクリルウレタン樹脂塗料塗布
G	電気金めっき	ふっ素樹脂塗料（II）塗布
H	箔鍍金（3回）*	メラミン樹脂塗料塗布後焼付け乾燥
I	箔鍍金（5回）*	メラミン樹脂塗料塗布後焼付け乾燥

（*）苛性ソーダと酸で表面の油脂分と酸化膜の除去を行った後、硝酸水銀を塗ってから金箔を押すとアマルガム状態となる。箔押しを更に何回か繰り返してから、熱をかけ水銀を蒸発させる。

3-1-2 試験方法

1) 屋外暴露試験

島根県日御碕神社での現地屋外暴露試験を実施した。暴露条件は次のとおりである。

- ① 暴露期間：平成元年12月～平成3年12月までの24ヵ月
- ② 方 向：北向き海側
- ③ 角 度：垂直
- ④ 取付方法：試験片四隅の銅くぎ止め
- ⑤ 試験片：A～Iの9種類各2枚ずつ
- ⑥ 評価方法：目視によるブランク（無負荷の試験片）との比較観察

2) 促進耐候試験

JIS K 5400 (1979) 塗料一般試験方法における6.13 促進耐候試験により行った。主な試験条件は次のとおりである。

- ① 試験時間：1,200時間
- ② 温 度：63±3°C（ブラックパネル温度計）
- ③ スプレー時間：120分中で18分間
- ④ 試験片：A～Iの9種類各2枚ずつ
- ⑤ 評価方法：目視によるブランク（無負荷の試験片）との比較観察

3) 中性塩水噴霧試験

JIS K 5400 (1990) 塗装一般試験方法における9.1耐塩水噴霧性により行った。主な試験条件は次のとおりである。

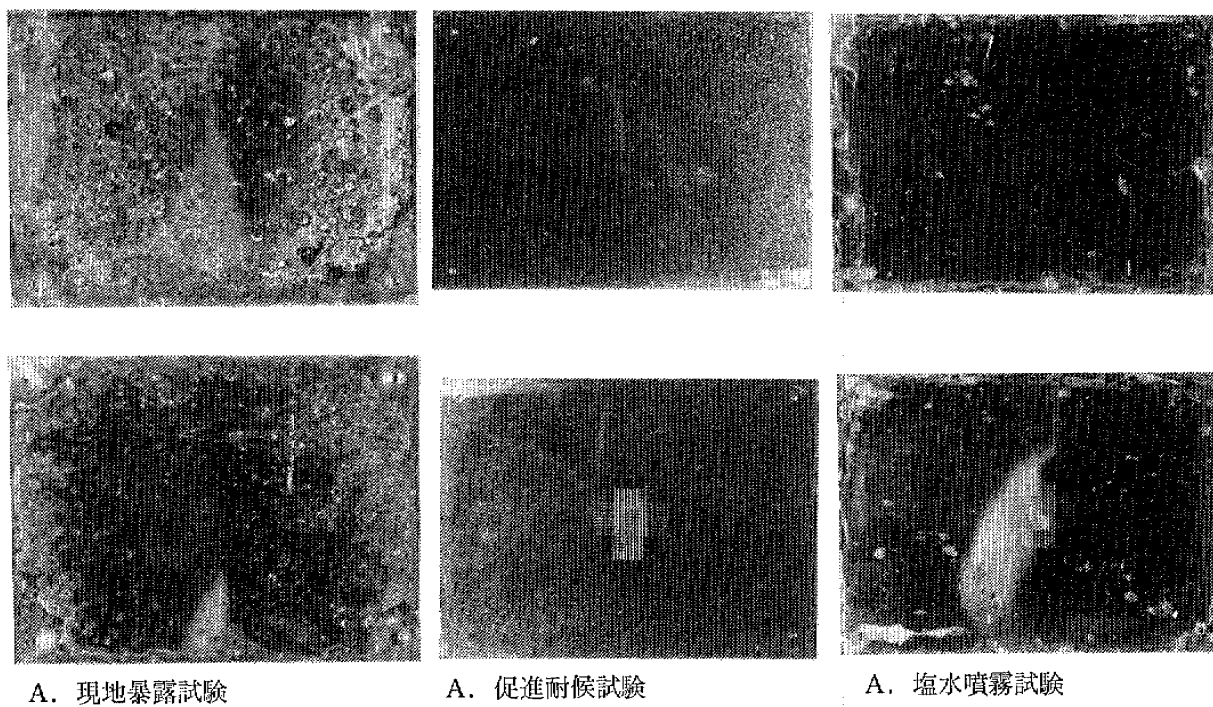
- ① 試験時間：1,500時間
- ② 温 度：35±1°C
- ③ 湿 度：99～98% RH
- ④ 塩水の濃度：5±0.5 W/V% (35°C)
- ⑤ 試験片：A～Iの9種類各2枚ずつ
- ⑥ 評価方法：目視によるブランク（無負荷の試験片）との比較観察

3-2 実験結果

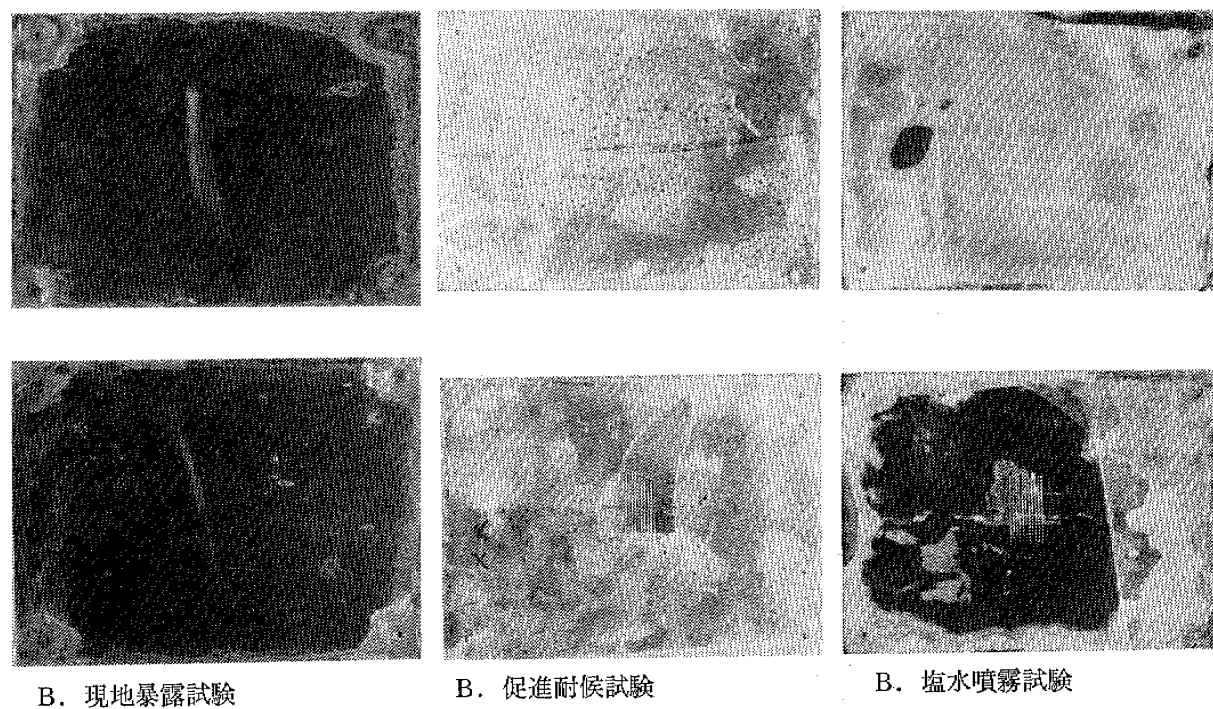
3-2-1 屋外暴露試験

現地での屋外暴露試験の状態を図—5—1～9に示し、その観察結果を表—2に示す。観察結果の特徴をまとめると次のとおりである。

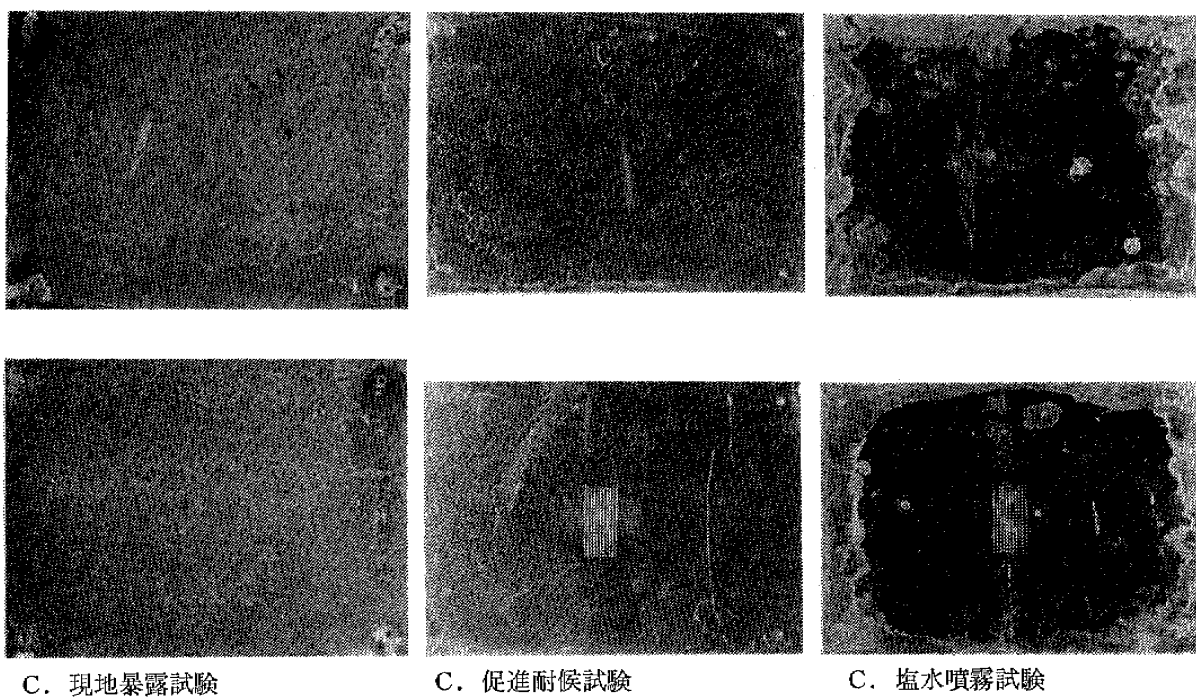
- 1) 試験片9種類の各2枚ずつについての劣化状況においては、特に大きな差が認められなかった。
- 2) 外観の観察結果は優れているものから $B > H \geq I > A \geq G > D \gg C$, $F > E$ となる。
- 3) シランカップリング剤塗布後ふっ素樹脂系塗料塗布した試験片Bが最も劣化が少なかったが、中心部に点状の腐食が発生したほか周辺部の塗膜剝離・素材腐食を引き起こしていた。
- 4) エポキシ樹脂系塗料を用いた試験片Cでは全体に樹脂光沢が消失するなど著しい劣化で他の試験片の劣化と異なっていた。これは耐候性の悪いエポキシ樹脂のチョーキングのためと思われる。
- 5) 本試験では一般にメラミン樹脂系塗膜より耐候性の良いとされているアクリルウレタン、アクリルシリコン樹脂系塗膜が最も悪い結果となった。
- 6) 箔めっき3枚と5枚の試験片HとIではわずかなではあるが金めっきの厚さ試験片Iの方が



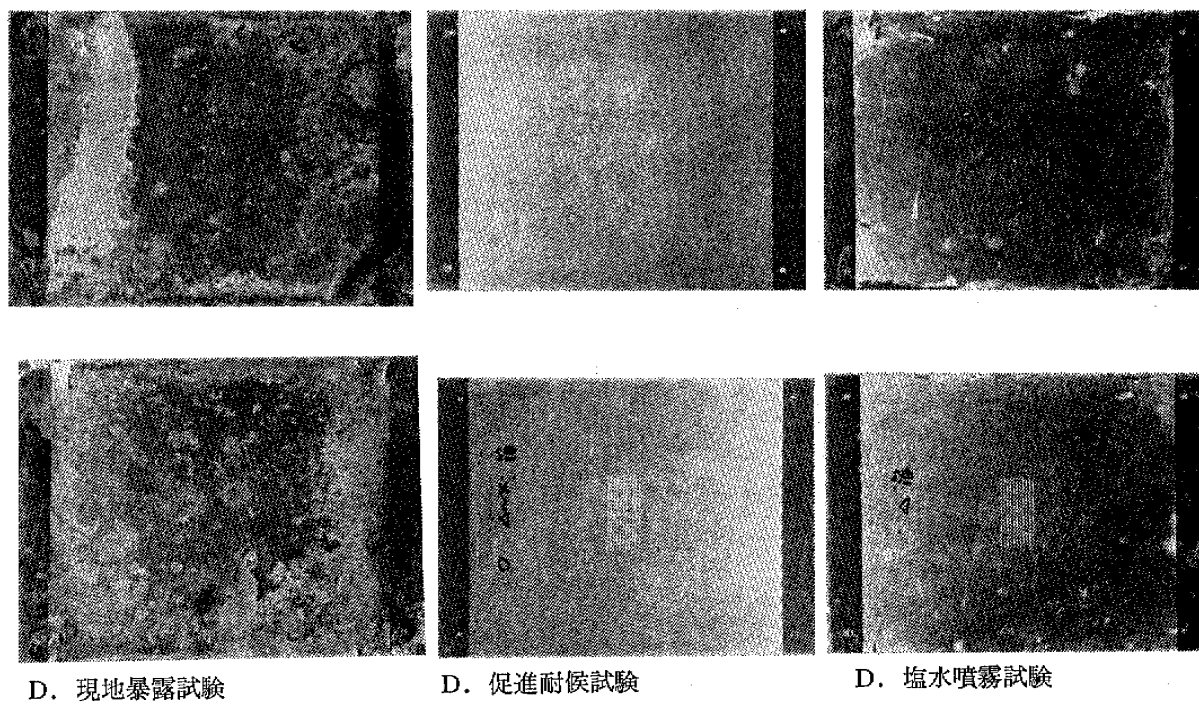
図一五—1 在来金具の耐久性試験



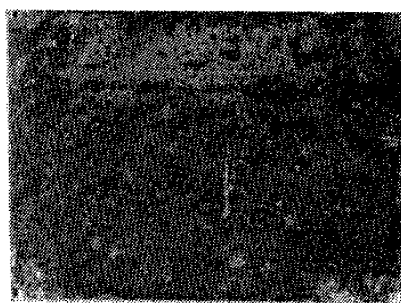
図一五—2 在来金具の耐久性試験



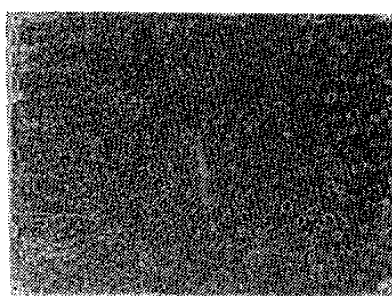
図—5—3 在来金具の耐久性試験



図—5—4 在来金具の耐久性試験



E. 現地暴露試験

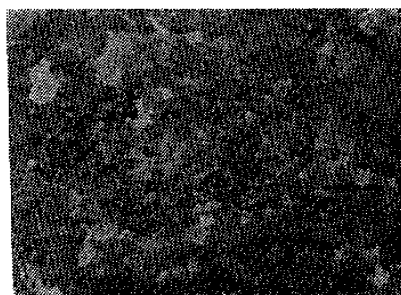


E. 促進耐候試験

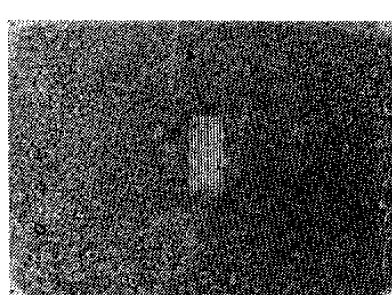


E. 塩水噴霧試験

図—5—5 在来金具の耐久性試験



F. 現地暴露試験

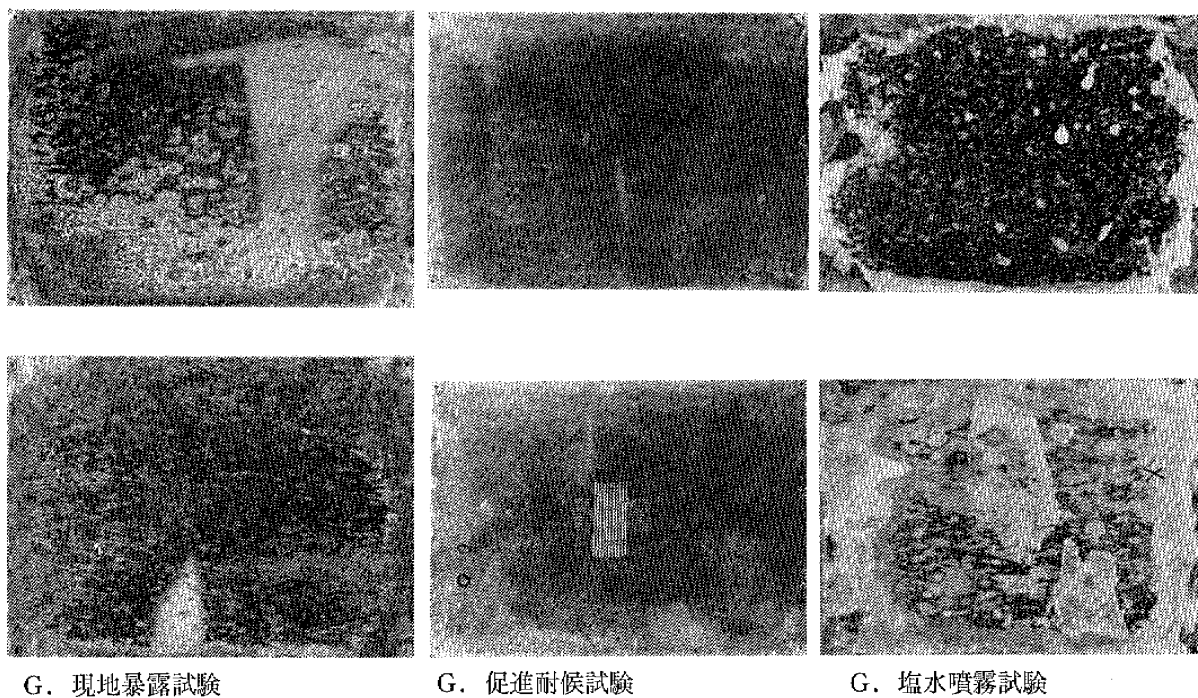


F. 促進耐候試験

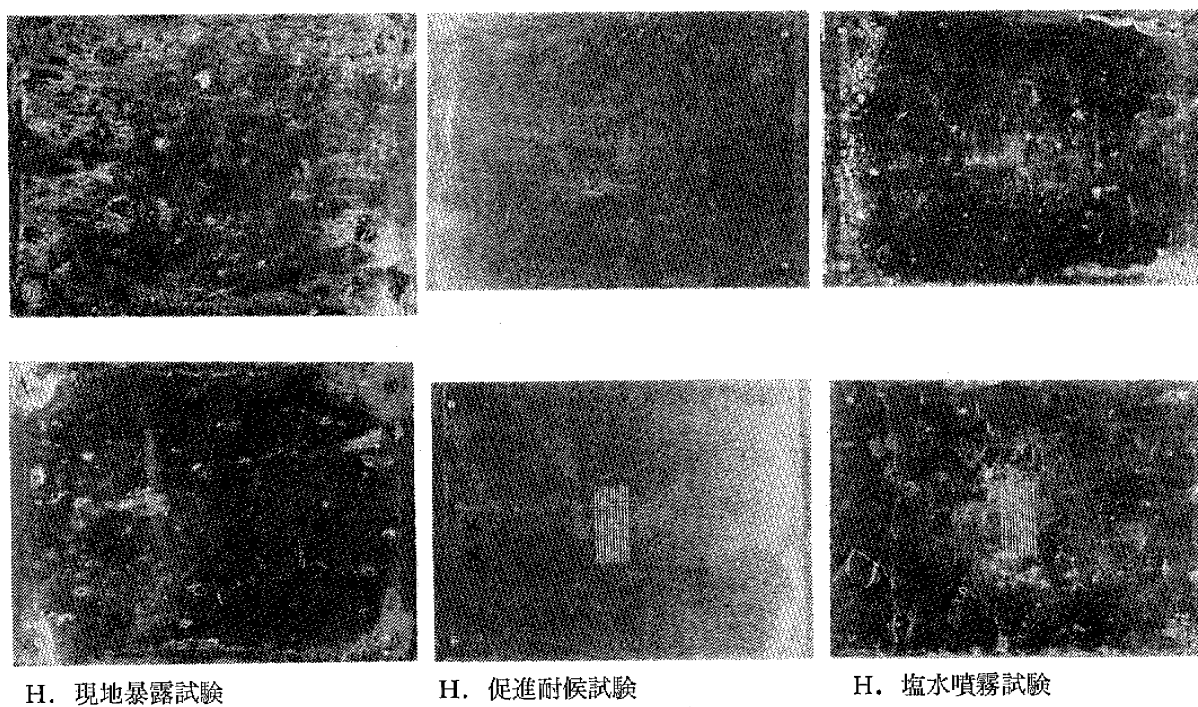


F. 塩水噴霧試験

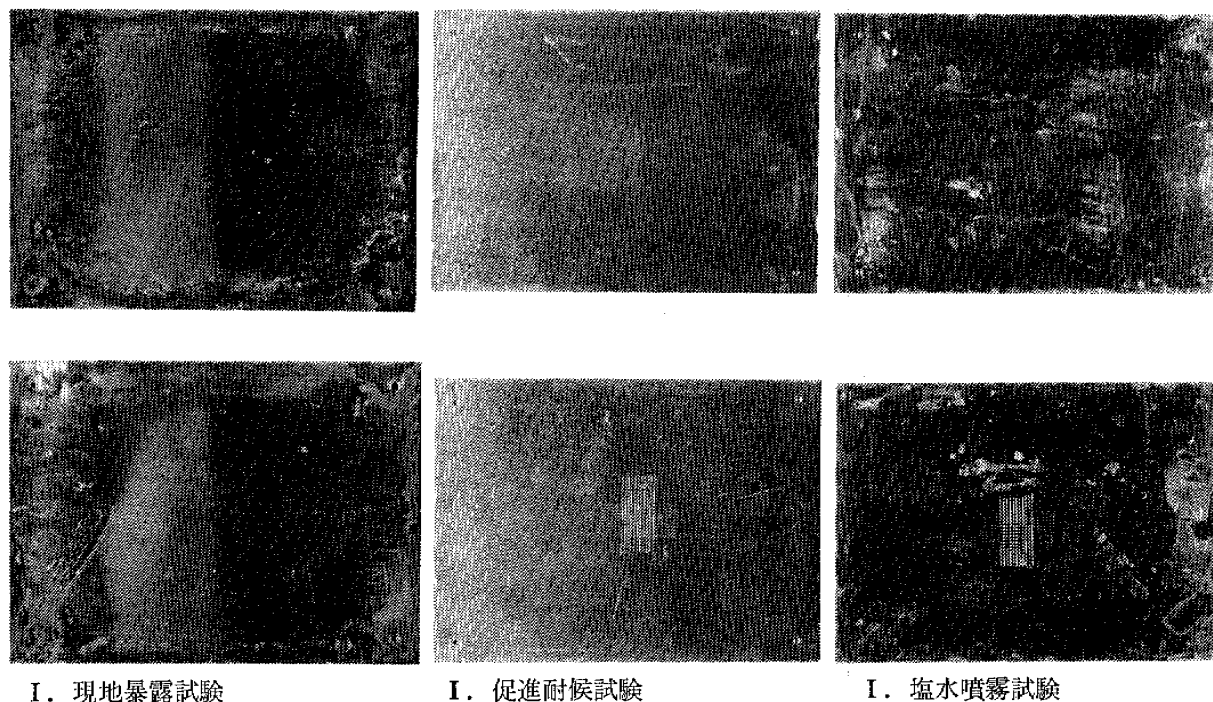
図—5—6 在来金具の耐久性試験



図—5—7 在来金具の耐久性試験



図—5—8 在来金具の耐久性試験



図—5—9 在来金具の耐久性試験

表—2 屋外暴露試験結果

試験片 No.	屋 外 暴 露 24 カ 月			
	外 観			
A	×	周辺部および点状に塗膜剝離	点状に素材腐食多	
B	×	周辺部塗膜剝離	わずかに点状に素材腐食	
C	×	全体に顕著な腐食	金めっきほとんど消失	塗膜光沢なし
D	×	周辺部および部分的塗膜剝離	点状に素材変色	塗膜光沢あり
E	×	全体に顕著な腐食	点状に塗膜剝離	金めっきすべて消失
F	×	全体に顕著な腐食	点状に塗膜剝離	金めっきほとんど消失
G	×	周辺部および点状に素材腐食	残存塗膜の光沢あり	
H	△	周辺部腐食およびわずかに点状に腐食	塗膜光沢あり	
I	△	周辺部およびわずかに点状に腐食	塗膜光沢あり	

○ ほとんど変化なし △ わずかに変化 × 大きく変化

劣化程度が小さかった。

- 7) 焼漆後金箔押の試験片Dでは素材／金箔の界面での剝離部分が多かった。
- 8) 電気金めっき素材の試験片の劣化は、中心部分での点状の腐食が特徴的であった。
- 9) すべての試験片において、周辺部分の塗膜剝離と銅板の腐食が認められた。

3—2—2 促進耐候試験

促進耐候試験 1,200 時間の状態を図—5—1～9に示し、その観察結果を表—3に示す。観察結果の特徴をまとめると次のとおりである。

表一3 促進耐候試験結果

試験片 No.	促進耐候試験 1,200 時間	
	外 観	碁 盤 目 試 験
A	○ 水あか付着によりわずかに光沢減少	100/100 (10点)
B	× 全体に白濁 光沢減少	0/100 (0点)
C	○ 水あか付着によりわずかに光沢減少	100/100 (10点)
D	○ 水あか付着によりわずかに光沢減少	90/100 (6点)
E	○ 水あか付着によりわずかに光沢減少	100/100 (10点)
F	○ 水あか付着によりわずかに光沢減少	100/100 (10点)
G	△ 周辺部わずかに白濁 わずかに光沢減少	100/100 (10点)
H	○ 水あか付着によりわずかに光沢減少	0/100 (0点)
I	○ 水あか付着によりわずかに光沢減少	100/100 (10点)

○ ほとんど変化無し △ わずかに変化 × 大きく変化

- 1) 試験片9種類の各2枚ずつについての状態に特に大きな差が認められなかった。
- 2) 試験片B, Gのふっ素樹脂系塗料を用いたもの2種類に白濁が認められた。特に試験片Bでは著しかった。
- 3) 試験片B, G以外の試験片では、試料スプレーによる水あか(試料スプレー水中に含まれるけい素の析出)の付着以外はほとんど変化なく、各試験片間での差も認められなかった。
- 4) 外観の観察結果は優れているものからA, C, D, E, F, H, I > G > Bとなる。
- 5) 碁盤目試験の結果は優れているものからA, C, E, F, G, I > D > H, Bとなる。

3-2-3 中性塩水噴霧試験

中性塩水噴霧試験1,500時間(試験片Cのみ750時間)の状態を図一5-1~9に示し、その観察結果を表一4に示す。観察結果の特徴をまとめると次のとおりである。

表一4 塩水噴霧試験結果

試験片 No.	塩 水 噴 霧 試 験 1,500 時間	
	外 観	碁 盤 目 試 験
A	△ 周辺部およびわずかに点状に腐食 塗膜光沢あり	100/100 (10点)
B	× 全面的に塗膜剥離 全面的に白濁	0/100 (0点)
C	× 塗膜剥離面積大 750時間で試験中止	80/100 (4点)
D	△ 点状に金めっきの剥離塗膜光沢あり	95/100 (8点)
E	△ 周辺部および点状にわずかに腐食	100/100 (10点)
F	△ 周辺部塗膜剥離 わずかに点状に腐食	100/100 (10点)
G	× 周辺部および点状に腐食大 塗膜剥離面積大	0/100 (0点)
H	× 塗膜剥離面積大 ただし素材の腐食はわずか	0/100 (0点)
I	× 塗膜剥離面積大 ただし素材の腐食はわずか	0/100 (0点)

○ ほとんど変化無し △ わずかに変化 × 大きく変化

- 1) 試験片9種類の各2枚ずつについての劣化状況においては、特に大きな差が認められなかった。
- 2) エポキシ樹脂系塗料を用いた試験片Cは750時間で劣化状況が著しくなったため試験を中止した。
- 3) 箔鍍金の試験片H, Iでは塗膜剝離面積が大きいが素材の腐食は少ない。両者の差も特に認められなかった。
- 4) 焼漆後金箔押の試験片Dでは素材/金箔の界面での剝離および腐食が多かった。
- 5) ふっ素樹脂系塗料を用いた試験片Bでは塗膜の全面剝離、試験片Gでは塗膜の剝離面積が大きく、塗膜と素材の間に塩水が溜まったためか腐食が最も激しかった。
- 6) すべての試験片において、周辺部分の塗膜剝離と素材腐食が認められた。
- 7) 外観の観察結果は優れているものからA, H, I \geq D, E, F $>$ B $>$ D (C) となる。
- 8) 基盤目試験の結果は優れているものからA, E, F, G, I $>$ D $>$ H, Bとなる。

3-3 考 察

日御碕神社での屋外暴露試験の結果を中心に考察すると次のことがいえる。

- 1) 電気金めっき素材にシランカップリング剤塗布後ふっ素樹脂のものが最も劣化が少ないが、促進耐候試験や塩水噴霧試験による人工促進腐食試験ではその結果が逆転する。
- 2) 試験片A, D, H, Iのめっき種類が異なる同一樹脂塗装品(メラミン樹脂系塗料)での素材腐食の比較ではH, Iの箔鍍金のものが良い傾向にあった。また、箔鍍金層が厚い試験片Iのほうがわずかではあるがその程度は良い。電気金めっきと焼漆後金箔押の腐食程度は単純に比較できないが、電気金めっきでは点状に腐食が発生してくるのに対し焼漆後金箔押では金箔の剝離による素地の露出という特徴を持つ。またこれらの現象は人工促進試験では差が分かりにくい。
- 3) ふっ素樹脂系塗料を用いた試験片以外は人工促進試験以上に屋外暴露試験での劣化が著しく大きい。これは日御碕神社のおかれている環境が予想以上に過酷で、紫外線や塩水などの劣化因子だけでは評価できないことを意味していると考えられる。
- 4) すべての試験片において塗膜剝離および素材腐食が認められ、実用上使用に耐える十分な耐久性を示すものがなかった。劣化の進行状況から素材の塗膜被覆において試験片端面のカバーを強化することと、金に対する樹脂の付着性について検討する必要があることが判明した。

日御碕神社の環境は当初の予想をはるかに上回る過酷な条件であり、金属素材やめっき種類および厚さまでを条件に入れた根本的な実験計画を立てなければならなかったことが明らかとなった。本実験計画では新しい樹脂の検討と従来行われている方法で製作された金具の検討を主体にするとともに、塗装方法としては、現場で施工できることという条件から、「刷毛塗り」を原則に考えていた。そのためにあえて現場施工が不可能で被塗物サイズなどに制限がある電着塗装方法などについては除外していた。しかし塗膜の付着性の重要性や周辺部からの腐食の実態から、従来のめっき上に単に樹脂種類を変えただけの処理では十分な効果が得られないと判断した。すなわち今回の実験結果を踏まえて、金属素材、めっき方法や塗膜のピンホールが少なく付着性やエッジカバー性の高い電着塗装方法による処理の検討が必要であると考えられる。

4. 金属素材の検討

3の実験を踏まえて、耐食性を向上させることを目的として、金属素材の検討を行いその結

果に基づいて表面処理方法の比較検討を行った。

4-1 実験方法

4-1-1 試験片の作成

1) 金属素材

耐食性に優れていると考えられる銅合金素材について下記の4種類の素材を選択し、従来の金具に使用されている銅と工芸品の素材である赤銅とを加えた合計6種類の金属素材を選択して試験片に供した。

銅板については、市販のハルセル試験銅板（縦×横×厚さ：67×50×0.3 mm）を用い、化学組成は表-5に示す。また、赤銅板（縦×横×厚さ：67×50×1.0 mm）については

表-5 銅板の化学組成

単位：重量% (wt %)

成 分	Cu	P	Fe
組 成	99.98	≤0.001	0.0007

表-6 赤銅板の化学組成

単位：重量% (wt %)

成 分	Cu	Au	Mg, Ag
組 成	97.5	2.5	0

表-7 銅合金の種類と化学組成

単位：重量% (wt %)

名 称	No.	Cu	Sn	As	他	Zn
アドミラルティ黄銅	# 149	70.8	1.1	—	—	残
ネーバル黄銅残	# 150	61.9	1.0	—	—	残
アドミラルティ黄銅 (As 入り)	# 151	70.1	1.0	0.05	—	残
アルブラック	# 152	77.9	—	0.03	Al 1.68 Sb 0.01 Si 0.27	残

表-6に示す化学組成のものを使用した。銅合金板（縦×横×厚さ：50×60×1 mm）は表-7に示す名称と化学組成のものを使用した。

表-8 表面処理の種類の一覧

表 面 処 理 仕 様	記 号
電気金めっき 0.5 μm	Au 0.5
電気金めっき 1.0 μm	Au 1.0
電気金めっき 3.0 μm	Au 3.0
電気ニッケルめっき 10 μm → 電気金めっき 1.0 μm	Ni (10) Au 1.0

2) 表面処理の種類

表面処理の種類については、表-8に示す4種類に絞った。

4-1-2 試験方法

1) 中性塩水噴霧試験

JIS H 8502 (1991)「めっきの耐食性試験」における、5. 中性塩水噴霧試験方法により行

表-9 中性塩水噴霧試験の条件

成分および項目	試 験 条 件
塩化ナトリウム溶液 pH	40~60 g/l 6.5~7.2
圧縮空気圧力 噴 霧 量 空気飽和温度 塩水タンク温度 試験槽温度	0.7~1.7 kgf/cm ² (69~167 kPa) 1.0~2.0 ml/80 cm ² /h 47±2° C 35±2° C 35±2° C

った。主な試験条件は、表—9に示す他は次のとおりである。

- ① 試験時間：720時間
- ② 方 向：表側のみ
- ③ 角 度：鉛直方向から 20° の角度に傾斜
- ④ 試験片：6種類の素材別に表面処理4種類、計24種類を各1枚ずつ
- ⑤ 評価方法：目視による限度見本との比較観察を行い、JIS H 8502 (1991)「めっきの耐食性試験」の10. めっき耐食性の評価によるレイティングナンバ標準図表と目視によって照合し、レイティングナンバ (R. N.) で表示し、外観の状態を3段階に大別した。

(注) レイティングナンバは試験片の対象面の腐食発生状態の標準図表が JIS H 8502 にあり、レイティングナンバ10～0まで等級づけがある。数の大きい方が耐食性が良いことを表す。すなわち、レイティングナンバ10は腐食発生が認められない状態であり、レイティングナンバ0は腐食が著しく多い状態である。

3) キャス試験

JIS H 8502 (1991)「めっきの耐食性試験」における、7. キャス試験方法により行った主な試験条件は、表—10に示す他は次のとおりである。

- ① 試験時間：96時間
- ② 方 向：表側のみ
- ③ 角 度：鉛直方向から 20° C の角度に傾斜
- ④ 試験片：5種類の素材別に表面処理4種類、計20種類を各1枚ずつ
- ⑤ 評価方法：目視による限度見本との比較観察を行い、JIS H 8502 (1991)「めっきの耐食性試験」の10. めっきの耐食性の評価によるレイティングナンバ標準図表と目視によって照合し、レイティングナンバで表示し、外観の状態を3段階に大別した。

表—10 キャス試験の条件

成分および項目	試験条件
塩化ナトリウム溶液	40～60 g/l
塩化第二銅溶液	0.205 g/l
pH (酢酸にて)	3.0～3.2
圧縮空気圧力	0.7～1.7 kgf/cm ² (69～167 kPa)
噴霧量	1.0～2.0 ml/80 cm ² /h
空気飽和温度	63±2° C
塩水タンク温度	50±2° C
試験槽温度	50±2° C

4—2 実験結果

4—2—1 中性塩水噴霧試験の結果

中性塩水噴霧試験の結果を表—11、図—6—1～3に示す。中性塩水噴霧試験の結果から次のような知見がえられる。

- 1) 下地にニッケルめっきを施した場合については、耐食性の良好な素材金属の順に並べると次のようになる。

アドミラルティ黄銅> ネーバル黄銅> ヒ素 (As) 入りアドミラルティ黄銅。アルブラック、赤銅、銅。

2) ニッケルめっきを施さない場合については、耐食性の良好な順に並べると次の様になる。

銅>赤銅> アドミラルティ 黄銅=ネーバル黄銅> ヒ素 (As) 入りアドミラルティ 黄銅=アルブラック。

表一11 中性塩水噴霧試験結果

試 験 片		各噴霧時間後の R. N.				最終的な 外観評価
素材金属の種類	めっき仕様の記号	216 H	336 H	600 H	720 H	
アドミラルティ黄銅 (# 149)	Au 0.5	4	3	1	0	×
	Au 1.0	4	3	1	0	×
	Au 3.0	8	7	5	5	△
	Ni (10) Au 1.0	9.3	9.3	9	7	○
ネーバル黄銅 (# 150)	Au 0.5	5	5	1	0	×
	Au 1.0	6	5	1	0	×
	Au 3.0	7	6	5	3	×
	Ni (10) Au 1.0	9	8	7	5	△
アドミラルティ黄銅 (As 入り) (# 151)	Au 0.5	3	2	0	0	×
	Au 1.0	3	3	1	0	×
	Au 3.0	5	4	3	3	×
	Ni (10) Au 1.0	5	5	5	5	△
アルブラック (# 152)	Au 0.5	2	2	0	0	×
	Au 1.0	3	3	1	0	×
	Au 3.0	6	5	3	4	×
	Ni (10) Au 1.0	7	6	4	4	×
赤 銅 (Cu・Au)	Au 0.5	4	4	1	1	×
	Au 1.0	5	4	1	1	×
	Au 3.0	6	5	4	4	△
	Ni (10) Au 1.0	6	6	0	0	×
銅 (Cu)	Au 0.5	6	5	5	5	△
	Au 1.0	7	7	7	7	○
	Au 3.0	9.5	8	7	7	○
	Ni (10) Au 1.0	9.5	6	4	1	×

総合的評価での記号：○ 腐食生成物が少なく、かなり耐食性が良好である。

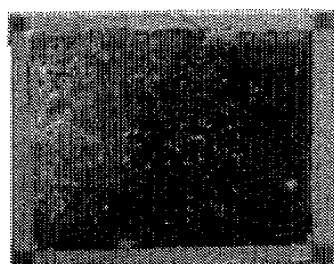
△ 腐食生成物が中程度に発生している。

× 腐食生成物が多く発生し、耐食性に劣る。

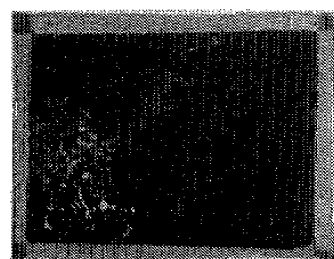
銅



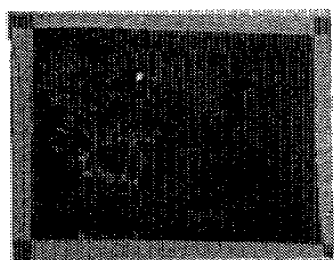
素 材



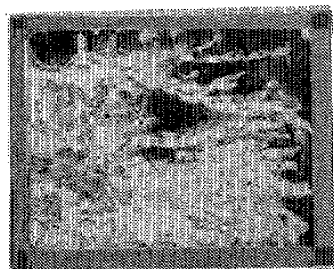
Cu/Au(0.5)



Cu/Au(1.0)

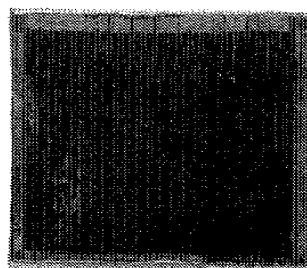


Cu/Au(3.0)

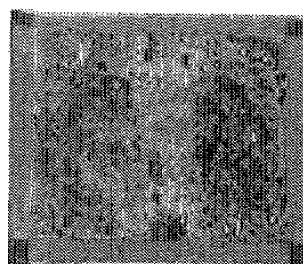


Cu/Ni(10)·Au(1.0)

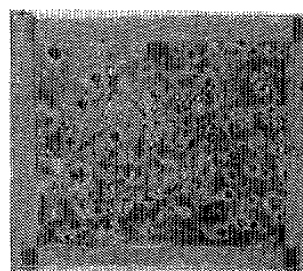
赤 銅



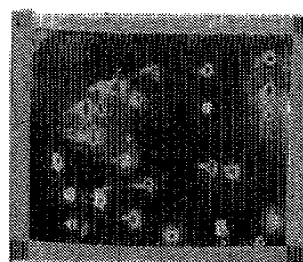
素 材



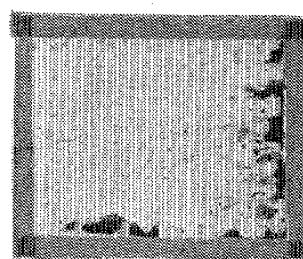
Cu·Au/Au(0.5)



Cu·Au/Au(1.0)



Cu·Au/Au(3.0)

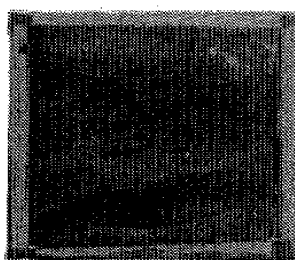


Cu·Au/Ni(10)·Au(1.0)

図—6—1 金属素材の塩水噴霧試験

アドミラルティ黄銅 (#149)

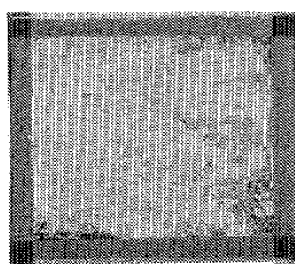
ネーバル黄銅 (#150)



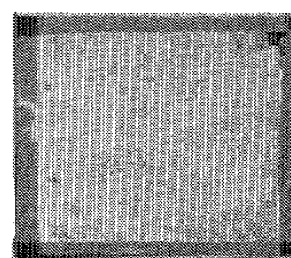
素 材



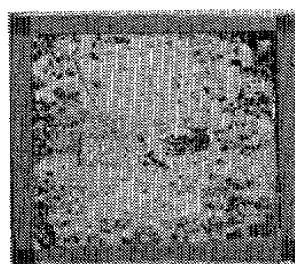
素 材



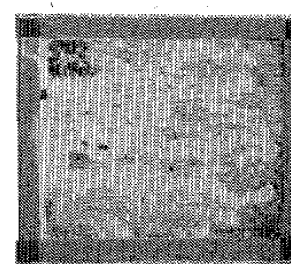
Brass/Au(0.5)



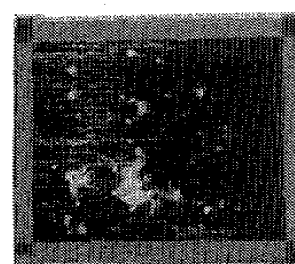
Brass/Au(0.5)



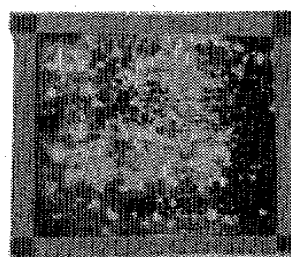
Brass/Au(1.0)



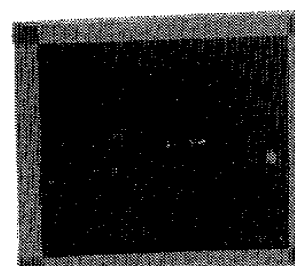
Brass/Au(1.0)



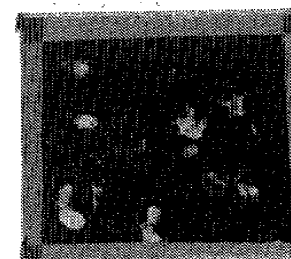
Brass/Au(3.0)



Brass/Au(3.0)



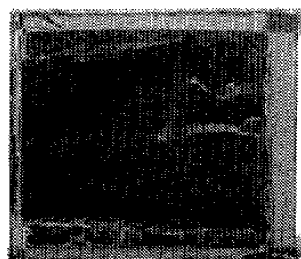
Brass/Ni(10) Au(1.0)



Brass/Ni(10) Au(1.0)

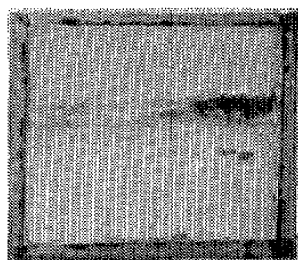
図一6-2 金属素材の塩水噴霧試験

アドミラルティ黄銅
(As 入り) (#151)

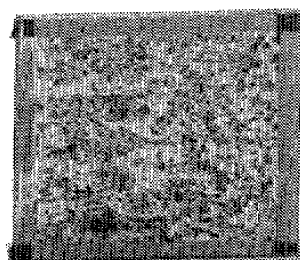


素 材

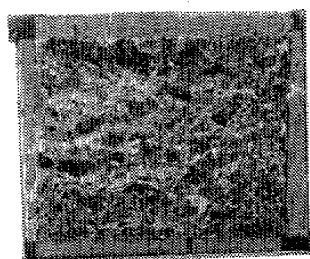
アルブラック (#152)



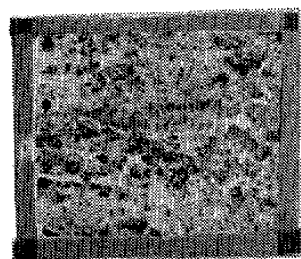
素 材



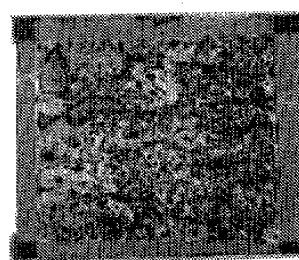
Brass/Au(0.5)



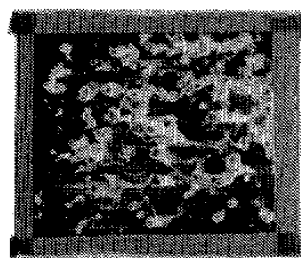
Brass/Au(0.5)



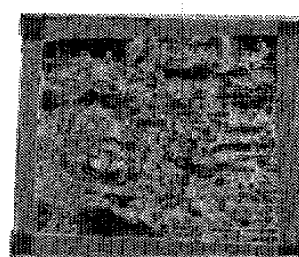
Brass/Au(1.0)



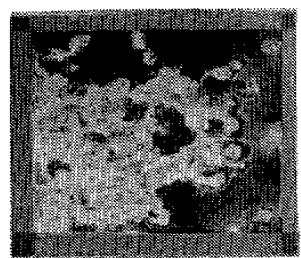
Brass/Au(1.0)



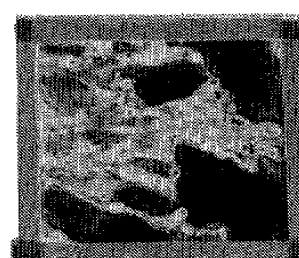
Brass/Au(3.0)



Brass/Au(3.0)



Brass/Ni(10) Au(1.0)



Brass/Ni(10) Au(1.0)

図一6-3 金属素材の塩水噴霧試験

4-2-2 キャス試験の結果

キャス試験の結果を表-12, 図-7-1~4に示す。キャス試験の結果から次の様な知見が得られる。

- 1) 下地にニッケルめっきを施した場合については, 耐食性の良好な素材金属の順に並べると次の様になる。

アドミラルティ黄銅>ネーバル黄銅>赤銅>ヒ素(As)入りアドミラルティ黄銅=アルブラック。

- 2) ニッケルめっきを施さない場合については, 耐食性の良好な順に並べると次の様になる。

アドミラルティ黄銅=ネーバル黄銅>赤銅>ヒ素(As)入りアドミラルティ黄銅>アルブラック。

表-12 キャス試験結果

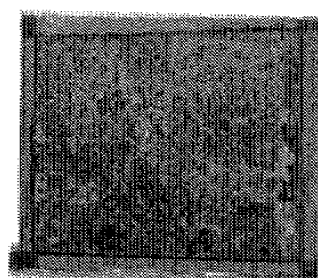
試 験 片		各噴霧時間後の R. N.			最終的な 外観評価
素材金属の種類	めっき仕様の記号	24 H	48 H	96 H	
アドミラルティ黄銅 (# 149)	Au 0.5	4	3	0	×
	Au 1.0	10	6	0	×
	Au 3.0	10	9	8	○
	Ni (10) Au 1.0	10	9	2	○
ネーバル黄銅 (# 150)	Au 0.5	5	4	1	×
	Au 1.0	9.5	7	2	×
	Au 3.0	10	9.5	8	○
	Ni (10) Au 1.0	10	9.8	8	○
アドミラルティ黄銅 (As 入り) (# 151)	Au 0.5	3	0	0	×
	Au 1.0	7	5	0	×
	Au 3.0	8	7	5	△
	Ni (10) Au 1.0	9.5	7	4	△
アルブラック (# 152)	Au 0.5	0	0	0	×
	Au 1.0	0	0	0	×
	Au 3.0	3	1	1	×
	Ni (10) Au 1.0	6	5	3	×
赤 銅 (Cu・Au)	Au 0.5	3	2	1	×
	Au 1.0	5	3	1	×
	Au 3.0	9.8	8	4	△
	Ni (10) Au 1.0	10	9.5	6	△

総合的評価での記号：○ 腐食生成物が少なく, かなり耐食性が良好である。

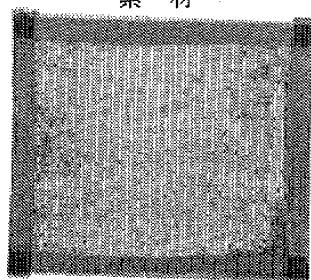
△ 腐食生成物が中程度に発生している。

× 腐食生成物が多く発生し, 耐食性に劣る。

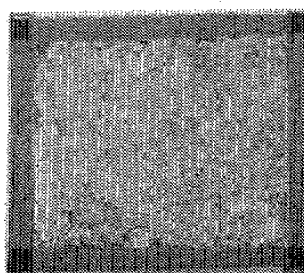
アドミラルティ黄銅 (#149)



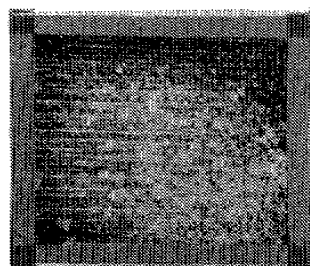
素 材



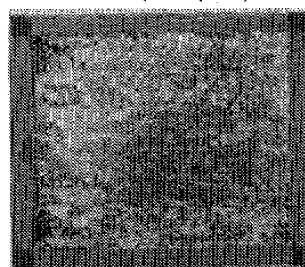
Brass/Au(0.5)



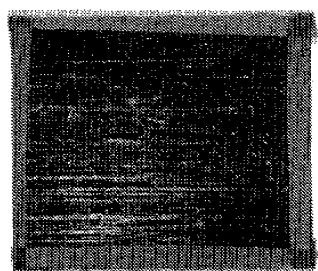
Brass/Au(0.5)



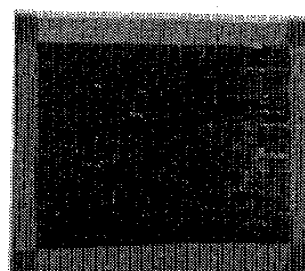
Brass/Au(1.0)



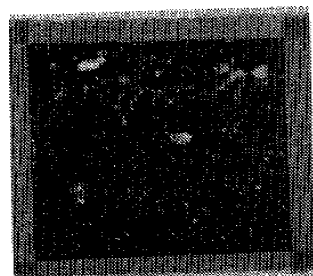
Brass/Au(1.0)



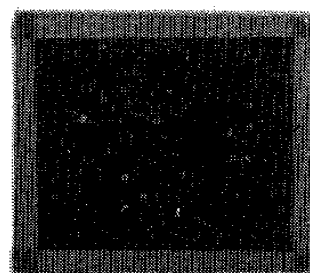
Brass/Au(3.0)



Brass/Au(3.0)



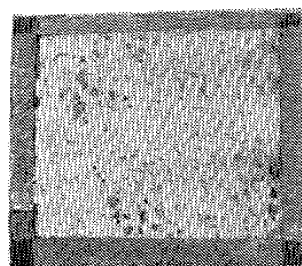
Brass/Ni(10)Au(1.0)



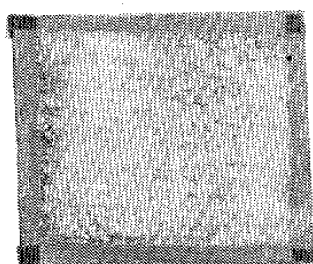
Brass/Ni(10)Au(1.0)

図一七—1 金属素材のキャス試験

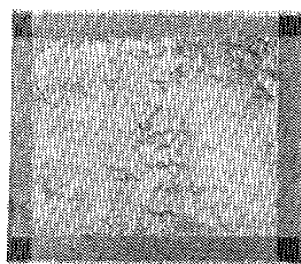
ネーバル黄銅 (#150)



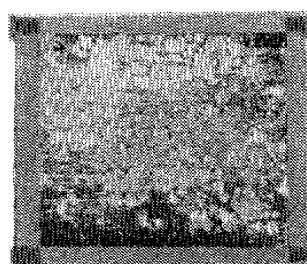
素 材



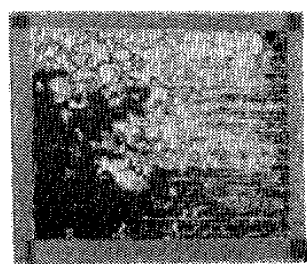
Brass/Au(0.5)



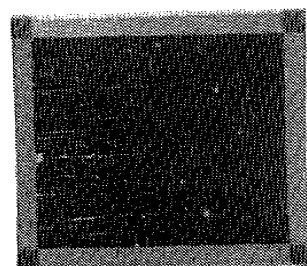
Brass/Au(0.5)



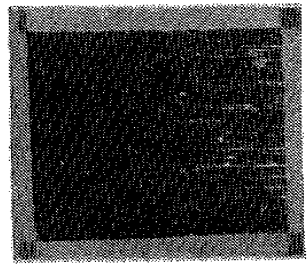
Brass/Au(1.0)



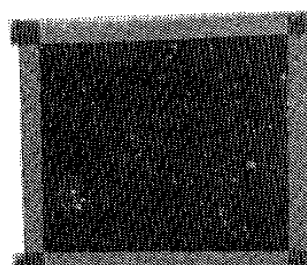
Brass/Au(1.0)



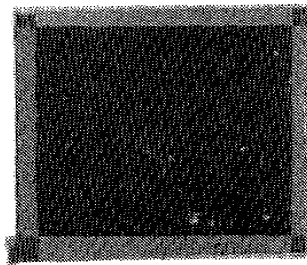
Brass/Au(3.0)



Brass/Au(3.0)



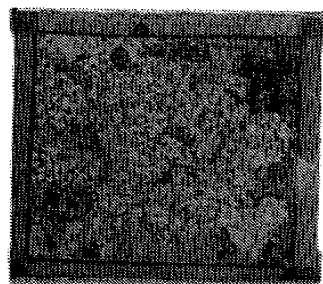
Brass/Ni(10)Au(1.0)



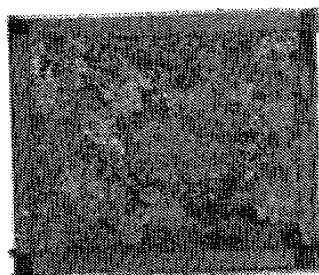
Brass/Ni(10)Au(1.0)

図一七二 金属素材のキャス試験

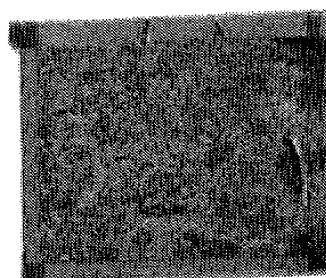
アドミラルティ黄銅 (As 入り) (#151)



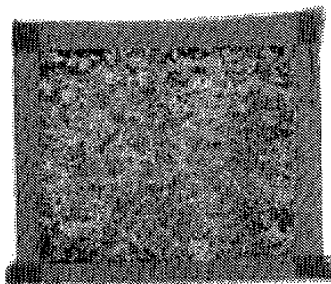
素 材



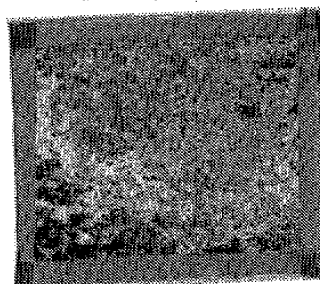
Brass/Au(0.5)



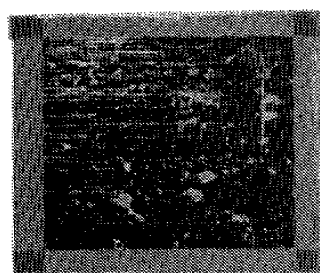
Brass/Au(0.5)



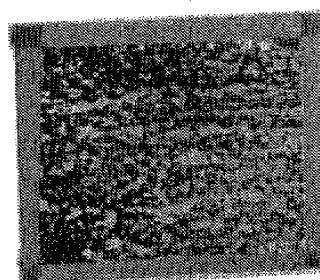
Brass/Au(1.0)



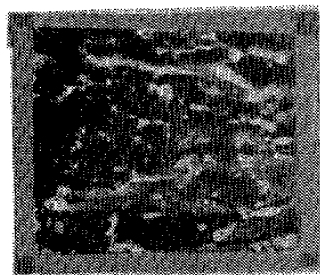
Brass/Au(1.0)



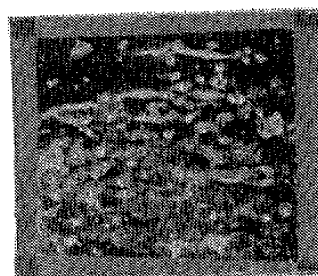
Brass/Au(3.0)



Brass/Au(3.0)



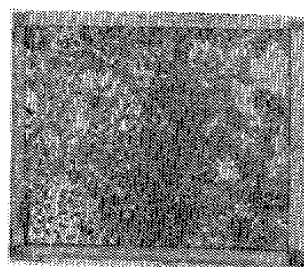
Brass/Ni(10)Au(1.0)



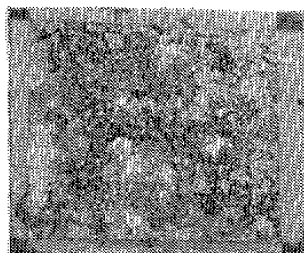
Brass/Ni(10)Au(1.0)

図-7-3 金属素材のキャス試験

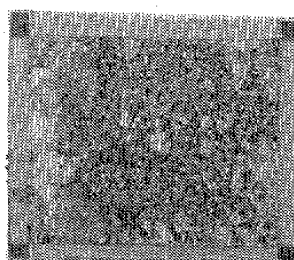
アルブラック (#152)



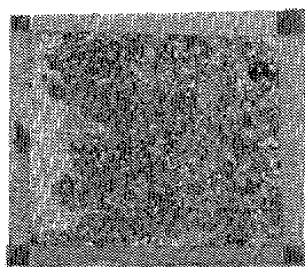
素 材



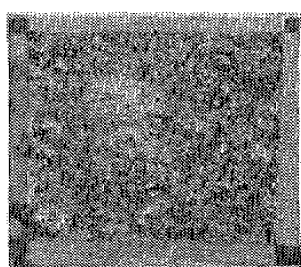
Brass/Au(0.5)



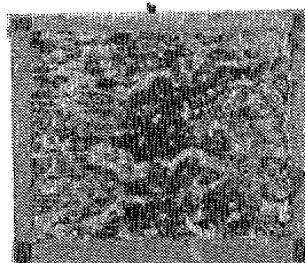
Brass/Au(0.5)



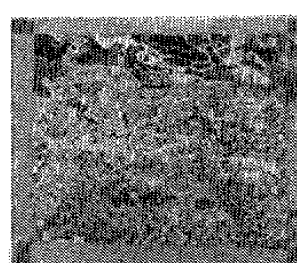
Brass/Au(1.0)



Brass/Au(1.0)



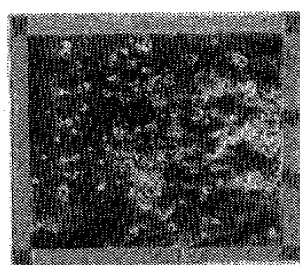
Brass/Au(3.0)



Brass/Au(3.0)



Brass/Ni(10)Au(1.0)



Brass/Ni(10)Au(1.0)

図-7-4 金属素材のキャス試験

4-3 考 察

試験結果から下記のことが言える。

- 1) 促進腐食試験においては、アドミラルティ黄銅、ネーバル黄銅、の方がヒ素 (As) 入りアドミラルティ黄銅やアルブラックよりも耐食性に優れていた。アドミラルティ黄銅とネーバル黄銅は同程度の耐食性であった。
- 2) 促進腐食試験においては、銅と赤銅を比較すると銅の方が耐食性に優れていた。
- 3) 黄銅素材が銅素材より、特に耐食性が優れているという結果は得られなかった。
- 4) 黄銅素材を使用する場合には、アドミラルティ黄銅を用い、下地ニッケルめっきを施すと銅と同程度の耐食性が得られる。
- 5) 耐食性、彫金の加工性の良さなどから、素材の金属材は従来のおり銅が良いと思われる。

一般に耐食性が良いと言われている黄銅素材も直接金めっきを施した場合にはあまり良い耐食性が得られず、むしろ銅に直接金めっき施した方が耐食性が優れていることがわかった。また、金めっきは可能なかぎり厚い方がピンホールが少なく、それ故耐食性が良いことがわかった。

5. 各種表面処理法の検討

銅/金めっきを用いて、実用可能な表面処理法によって種々の試験片を作成し、耐食性を検討した。評価試験としては日御碕神社境内での現地屋外暴露試験と並行して、中性塩水噴霧試験およびキヤス試験の促進腐食試験を行った。

5-1 実験方法

5-1-1 試験片の作成

1) 素材

表-5に示す化学組成の、市販のハルセル試験銅板 (縦×横×厚さ: 67×50×0.3 mm) を使用した。

2) 表面処理の種類

表面処理の種類は、電気金めっき、箔鍍金、窒化チタン処理 (イオンプレーティングによる)、電着塗装を選択し、これらを組み合わせたり、めっきの厚さ、下地ニッケルめっきの有無、下地ニッケルめっきの種類、素材の表面状態の違い、彫金の工程などを変えた。検討した各種表面処理の試験片は36種類で、表-12に一覧を示す。

ただし、彫金の彫り方は一枚の試験片のなかに、図-8のように5種類の技法で彫った。

電気金めっき、電気ニッケルめっき、無電解ニッケルめっき、および窒化チタン処理 (イオンプレーティング) についての処理、また電着塗装、彫金、箔鍍金については、専門業者においてそれぞれ処理加工を行った。試験片の数は、各表面処理の種類毎に屋外暴露試験用3枚、促進腐食試験用6枚、外観評価および限度見本用に3枚の計12枚を原則とした。

電着塗装に関してはアクリル系のクリアアニオン電着塗装で、塗膜厚さ約10 μm である。

なお、各試験片の下地電気ニッケルめ

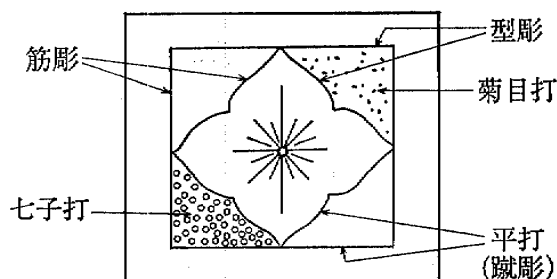


図-8 彫金技法の種類

表-13 試験片一覧

T. P. No.	表面処理仕様	記号
1	無電解ニッケルめっき 10 μm → 電気金めっき 1 μm → 窒化チタン 3 μm	Elp Ni-P (10) Au (1) TiN (3)
2	無電解ニッケルめっき 10 μm → 電気金めっき 1 μm	Elp Ni-P (10) Au (1)
3	電気ニッケルめっき 10 μm → 電気金めっき 1 μm → 窒化チタン 3 μm	Ni (10) Au (1) Tin (3)
4	電気ニッケルめっき 10 μm → 電気金めっき 1 μm	Ni (10) Au (1)
5	電気ニッケルめっき 10 μm → 電気金めっき 1 μm → 電着塗装	Ni (10) Au (1)/P
6	電気ニッケルめっき 20 μm → 電気金めっき 1 μm	Ni (20) Au (1)
7	サンドブラスト → 電気ニッケルめっき 10 μm → 電気金めっき 1 μm	Sand/Ni (10) Au (1)
8	サンドブラスト → 電気ニッケルめっき 20 μm → 電気金めっき 1 μm	Sand/Ni (20) Au (1)
9	サンドブラスト → 電気ニッケルめっき 20 μm → 電気金めっき 1 μm → 電着塗装	Sand/Ni (20) Au (1)/P
10	無電解ニッケルめっき 10 μm → 電気金めっき 1 μm	Elp Ni-P (20) Au (1)
11	彫金 → 電気金めっき 1 μm	彫金/Au (1)
12	無電解ニッケルめっき 10 μm → 窒化チタン 3 μm	Elp Ni-P (10) TiN (3)
13	彫金 → 電気ニッケルめっき 20 μm → 電気金めっき 1 μm	彫金/Ni (20) Au (1)
14	電気ニッケルめっき 20 μm → 電気金めっき 1 μm → 彫金	Ni (20) Au (1)/彫金
15	電気ニッケルめっき 10 μm → 窒化チタン 3 μm	Ni (10) Tin (3)
16	電気金めっき 1 μm → 窒化チタン 3 μm	Au (1) TiN (3)
17	電気ニッケルめっき 20 μm → 電気金めっき 2 μm	Ni (20) Au (2)
18	電気ニッケルめっき 20 μm → 電気金めっき 3 μm	Ni (20) Au (3)
19	電気ニッケルめっき 20 μm → 電気金めっき 2 μm → 電着塗装	Ni (20) Au (2)/P
20	電気ニッケルめっき 20 μm → 電気金めっき 1 μm → 電着塗装	Ni (20) Au (1)/P
21	窒化チタン 3 μm	TiN (3)
22	電気ニッケルめっき 20 μm → 電気金めっき 1 μm → 窒化チタン 3 μm	Ni (20) Au (1) Tin (3)

(表-13 つづき)

T. P. No.	表 面 処 理 仕 様	記 号
23	電気ニッケルめっき 20 μm →電気金めっき 5 μm	Ni (20) Au (5)
24	サンドブラスト→無電解ニッケルめっき 20 μm → 電気金めっき 1 μm	Sand/Elp Ni-P (20) Au (1)
25	電気金めっき 1 μm	Au (1)
26	電気金めっき 2 μm	Au (2)
27	電気金めっき 3 μm	Au (3)
28	電気金めっき 0.5 μm	Au (0.5)
29	電気ニッケルめっき 10 μm →電気金めっき 0.5 μm	Ni (10) Au (0.5)
30	電気ニッケルめっき 20 μm →電気金めっき 0.5 μm	Ni (20) Au (0.5)
31	電気ニッケルめっき 10 μm →電気金めっき 0.1 μm	Ni (10) Au (0.1)
32	電気ニッケルめっき 20 μm →電気金めっき 0.1 μm	Ni (20) Au (0.1)
33	電気ニッケルめっき 30 μm →電気金めっき 0.1 μm	Ni (30) Au (0.1)
34	箔鍍金 (金-水銀アマルガム法) 金箔の厚さ 1 μm	Au-アマルガム法 (1)
35	クロム蒸着 0.5 μm →窒化チタン 3 μm	Cr (0.5) TiN (3)
36	クロム蒸着 0.5 μm →窒化チタン 3 μm (素材 SUS 430)	SUS/Cr (0.5) TiN (3)

記号: Elp Ni-P: 無電解ニッケルめっき

P: 電着塗装

Ni: 電気ニッケルめっき

Cr: クロム

Au: 電気金めっき

SUS: ステンレス

Sand: サンドブラスト処理

TiN: 窒化チタン

彫金: 彫金を施したもの

(): () 内は皮膜厚さ μm

き, および電気金めっきの厚さは, 蛍光X線膜厚計により測定し, 仕様どおりの厚さであることを確認した。

5-1-2 試験方法

1) 屋外暴露試験

島根県日御碕神社境内での現地屋外暴露試験を実施した。暴露条件は次のとおりである。

- ① 暴露期間: 平成2年9月~平成3年12月までの15カ月
- ② 方 向: 北向き海側
- ③ 角 度: 垂直
- ④ 取付方法: 試験片の上下をシリコン樹脂にて木材に固定

⑤ 試験片：No. 1～36 までの36種類，各 3 枚ずつ

⑥ 評価方法：目視による限度見本との比較観察を行い，JIS H 8502 (1991)「めっきの耐食性試験」の 10. めっきの耐食性の評価によるレイティングナンバ標準図表と目視によって照合し，レイティングナンバ (R. N.) で表示し，外観の状態を 3 段階に大別した。

2) 中性塩水噴霧試験

JIS H 8502 (1991)「めっきの耐食性試験」における，5. 中性塩水噴霧試験方法により行った。主な試験条件は，表—9 に示す他は次のとおりである。

① 試験時間：240時間，720時間

② 方 向：表側のみ

③ 角 度：鉛直方向から 20° の角度に傾斜

④ 試験片：36種類の試験片を各 1 枚ずつ

⑤ 評価方法：目視による限度見本との比較観察を行い，JIS H 8502 (1991)「めっきの耐食性試験」の 10. めっきの耐食性の評価によるレイティングナンバ標準図表と目視によって照合し，レイティングナンバ (R. N.) で表示し，外観の状態を 3 段階に大別した。

3) キャス試験

JIS H 8502 (1991)「めっきの耐食性試験」における，7. キャス試験方法により行った。主な試験条件は，表—10 に示す他は次のとおりである。

① 試験時間：96時間，720時間

② 方 向：表側のみ

③ 角 度：鉛直方向から 20° C の角度に傾斜

④ 試験片：36種類の試験片を各 1 枚ずつ

⑤ 評価方法：目視による限度見本との比較観察を行い，JIS H 8502 (1991)「めっきの耐食性試験」の 10. めっきの耐食性の評価によるレイティングナンバ標準図表と目視によって照合し，レイティングナンバ (R. N.) で表示し，外観の状態を 3 段階に大別した。

5-2 実験結果

5-2-1 暴露試験の結果

暴露試験15ヵ月後の結果を表—14，図—9—1～10に示す。暴露試験の結果から次の知見が得られる。

1) 下地ニッケルめっきの種類については電気ニッケルめっきでも，無電解ニッケルめっきで

表—14 暴露試験結果

No.	表面処理仕様	12ヵ月の暴露試験後の状態		総合的な 外観評価
		R. N.	腐食状態	
1	Elp Ni-P (10) Au (1) Tin (3)	4	緑青かなり発生した	△
2	Elp Ni-P (10) Au (1)	2	緑青かなり発生した	×
3	Ni (10) Au (1) TiN (3)	3	緑青かなり発生した	×
4	Ni (10) Au (1)	3	白，緑青かなり発生した	×
5	Ni (10) Au (1)/P	9	腐食物生成しないが塗膜剝離	○
6	Ni (20) Au (1)	3	白，緑青かなり発生した	×

(表-14 つづき)

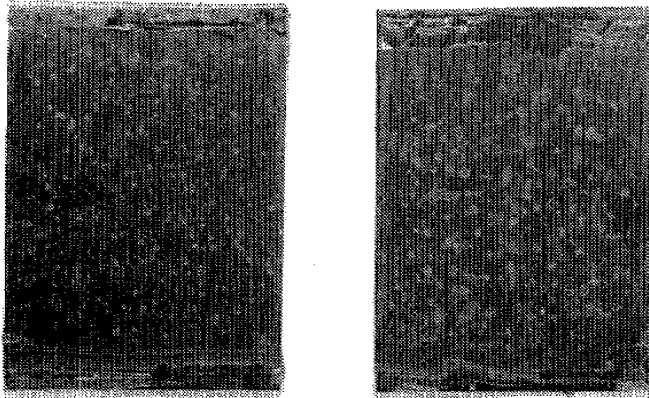
No.	表面処理仕様	12カ月の暴露試験後の状態		総合的な 外観評価
		R. N.	腐食状態	
7	Sand/Ni (10) Au (1)	3	白, 緑青かなり発生した	×
8	Sand/Ni (20) Au (1)	3	白, 緑青かなり発生した	×
9	Sand/Ni (20) Au (1)/P	9	腐食物生成しないが塗膜剥離	○
10	Elp Ni-P (20) Au (1)	2	緑青かなり発生した	×
11	彫金/Au (1)	2	緑青かなり発生した	×
12	Elp Ni-P (10) TiN (3)	1	緑青かなり発生した	×
13	彫金/Ni (20) Au (1)	3	白, 緑青全面に発生した	×
14	Ni (20) Au (1)/彫金	3	緑青かなり発生した	×
15	Ni (10) TiN (3)	3	緑青かなり発生した	×
16	Au (1) TiN (3)	5	緑青少し発生した	△
17	Ni (20) Au (2)	4	白, 緑青かなり発生した	△
18	Ni (20) Au (3)	4	白, 緑青かなり発生した	△
19	Ni (20) Au (2)/P	9	腐食物生成しないが塗膜剥離	○
20	Ni (20) Au (1)/P	9	腐食物生成しないが塗膜剥離	○
21	TiN (3)	0	全面緑青発生した	×
22	Ni (20) Au (1) TiN (3)	6	白, 緑青かなり発生した	△
23	Ni (20) Au (5)	4	白, 緑青かなり発生した	△
24	Sand/Elp Ni-P (20) Au (1)	2	緑青全面に発生した	×
25	Au (1)	3	緑青斑点少し発生した	×
26	Au (2)	5	緑青斑点少し発生した	△
27	Au (3)	7	緑青斑点少し発生した	○
28	Au (0.5)	2	白, 緑青全面に発生した	×
29	Ni (10) Au (0.5)	2	白, 緑青全面に発生した	×
30	Ni (20) Au (0.5)	2	白, 緑青全面に発生した	×
31	Ni (10) Au (0.1)	2	白, 緑青全面に発生した	×
32	Ni (20) Au (0.1)	2	白, 緑青全面に発生した	×
33	Ni (30) Au (0.1)	3	白, 緑青かなり発生した	×
34	Au-Hg アマルガム法 (1)	0	緑青全面に発生した	×
35	Cr (0.5) TiN (3)	0	緑青全面に発生 暴露12カ月間	×
36	SUS/Cr (0.5) TiN (3)	8	赤さび発生した 暴露12カ月間	○

総合的評価での記号：○ 腐食生成物が少なく, かなり耐食性が良好である。

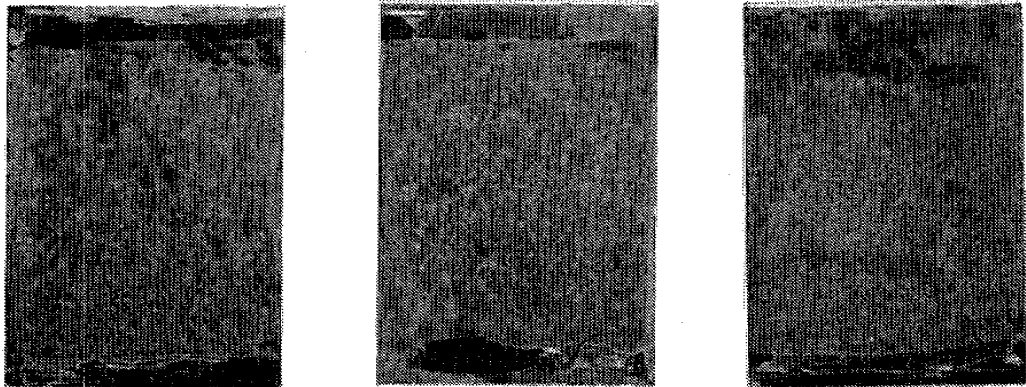
△ 腐食生成物が中程度に発生している。

× 腐食生成物が多く発生し, 耐食性に劣る。

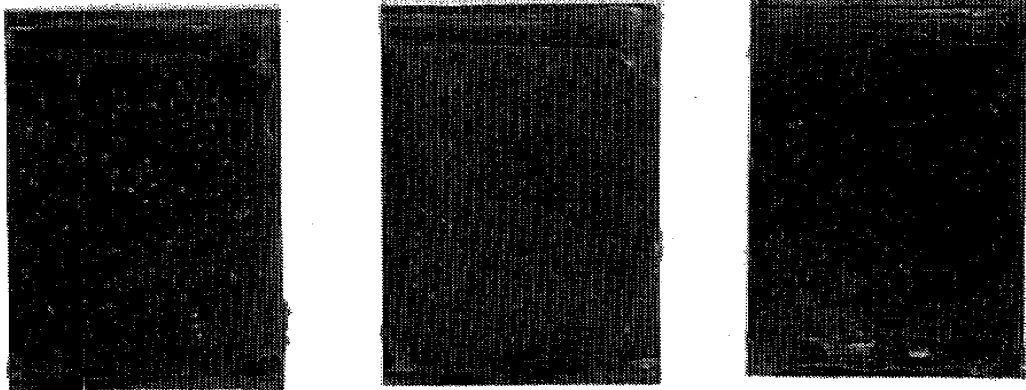
1 Elp Ni-P(10)Au(1)TiN(3)



2 Elp Ni-P(10)Au(1)



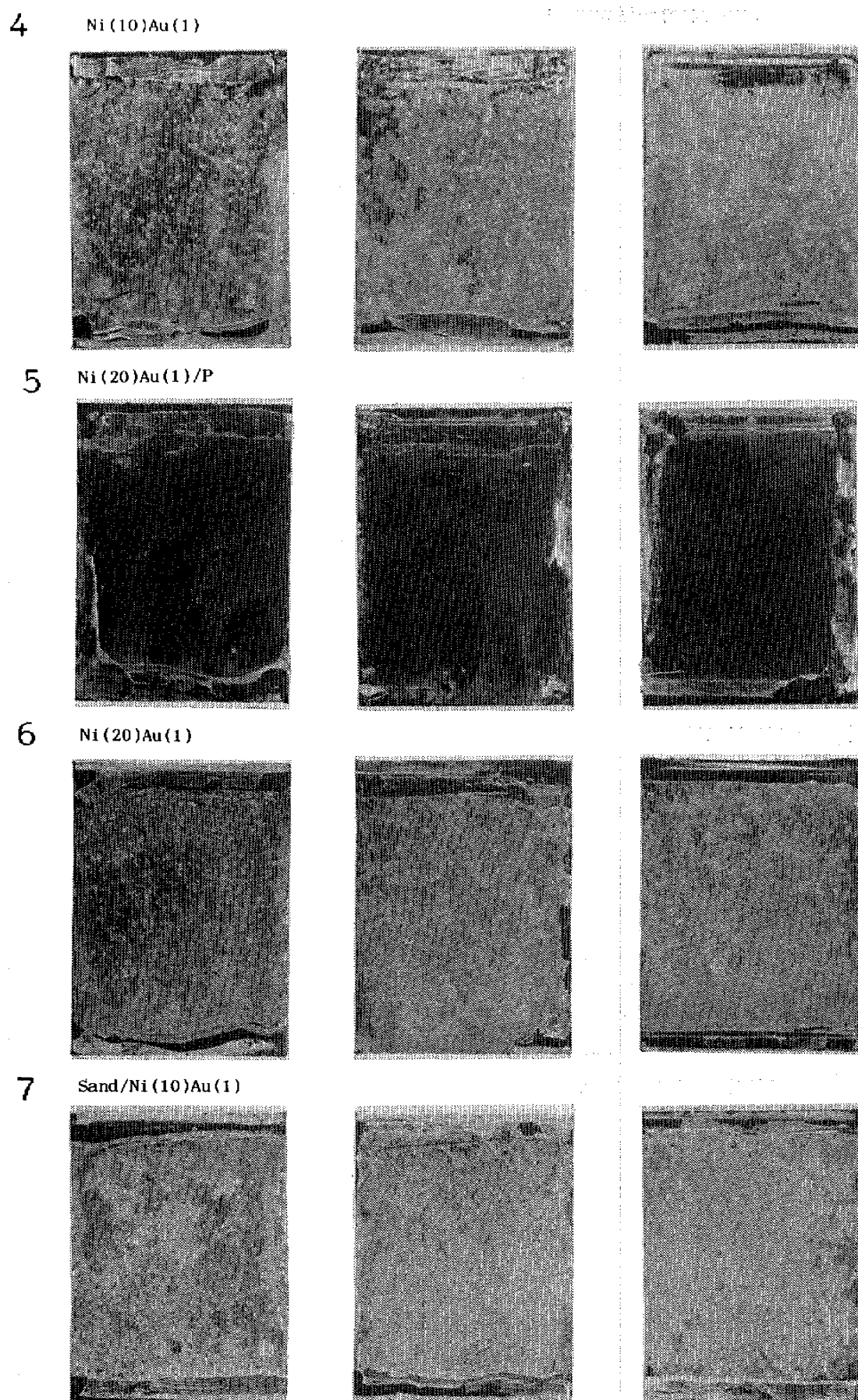
3 Ni(10)Au(1)TiN(3)



3' Ni(10)Au(1)TiN(3)(JCC)

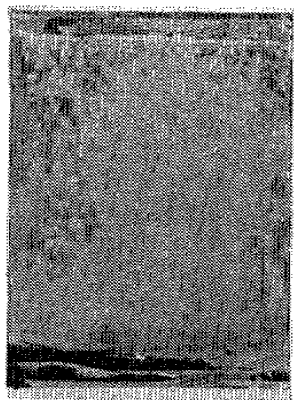
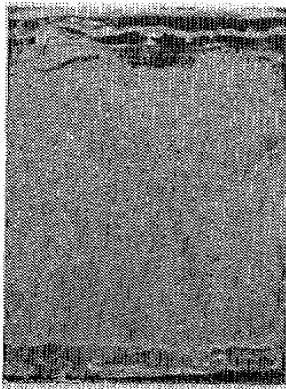
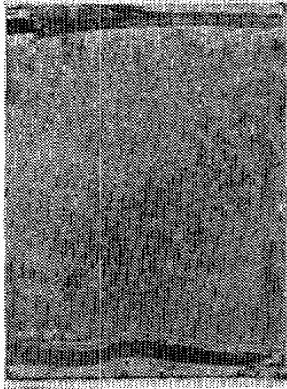


図—9—1 表面処理銅板の現地暴露試験

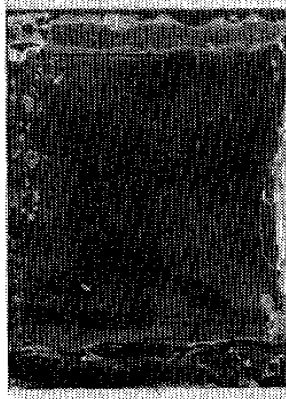
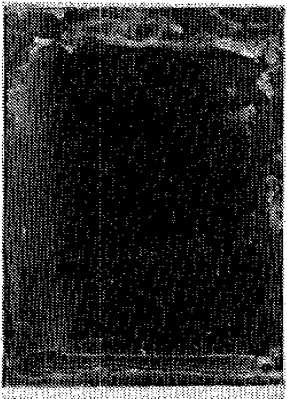


図一9-2 表面処理銅板の現地暴露試験

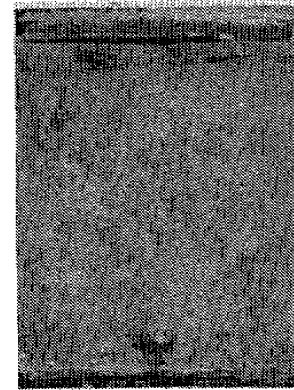
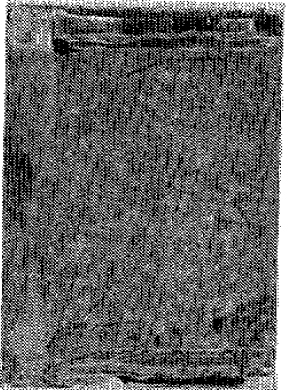
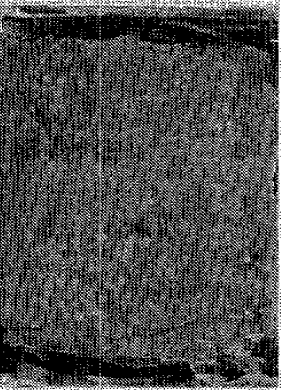
8 Sand/Ni(20)Au(1)



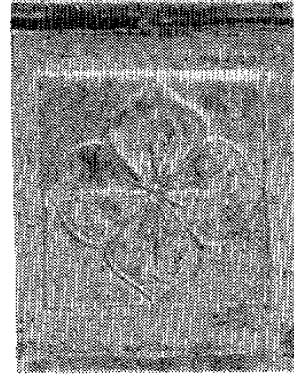
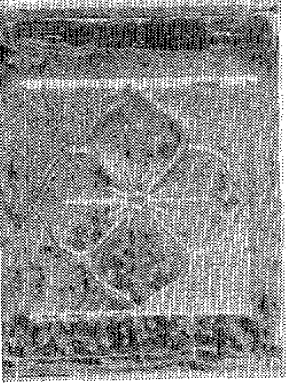
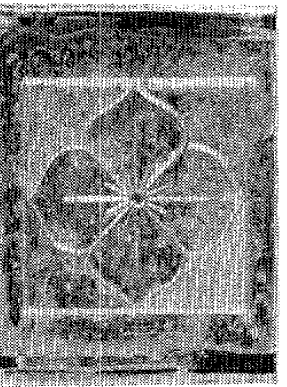
9 Sand/Ni(20)Au(1)/P



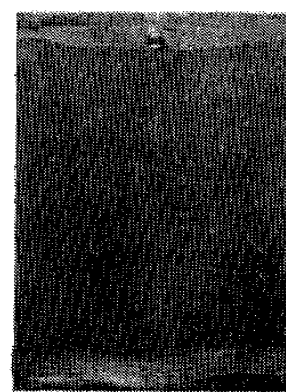
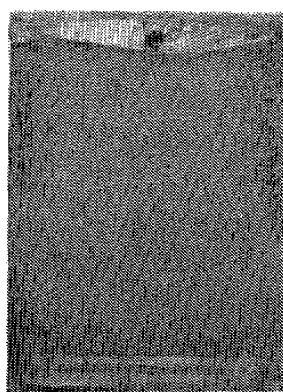
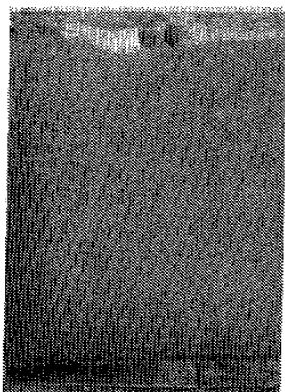
10 Elp Ni-P(20)Au(1)



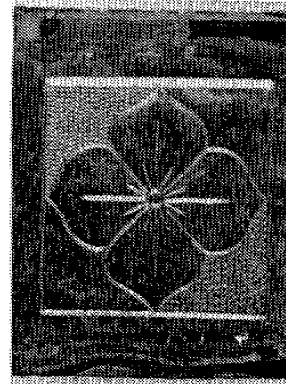
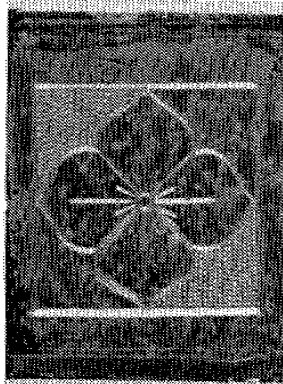
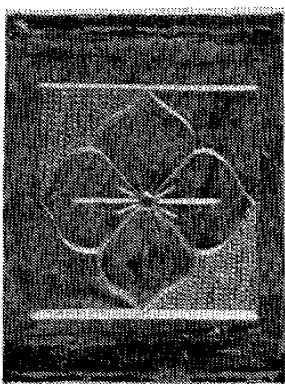
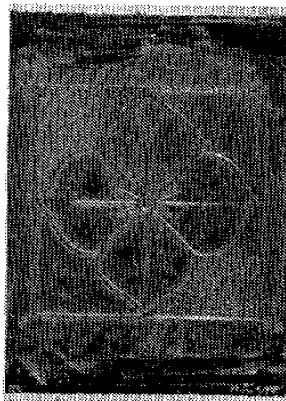
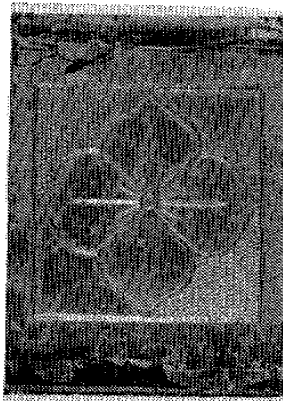
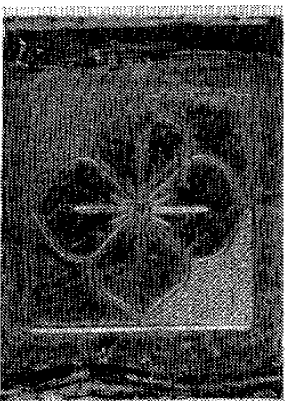
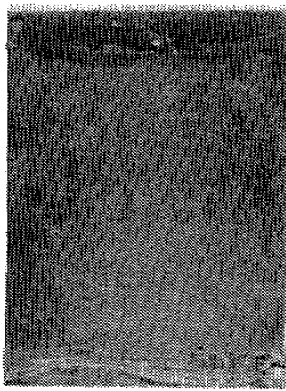
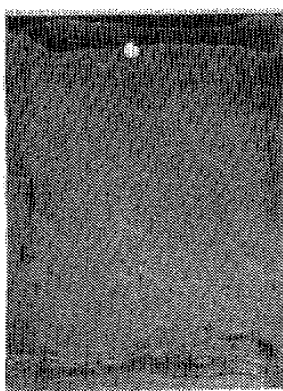
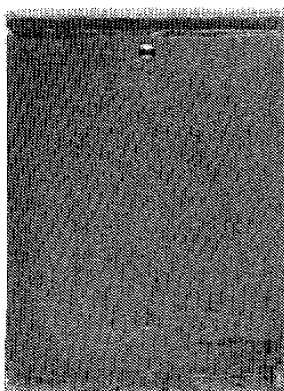
11 彫金/Au(1)



図—9—3 表面処理銅板の現地暴露試験

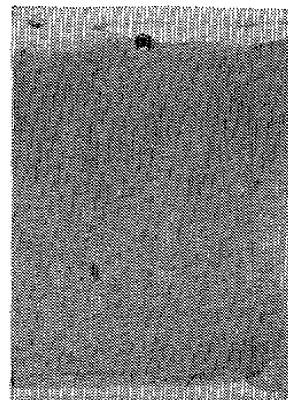
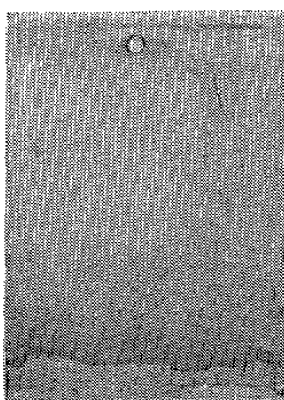
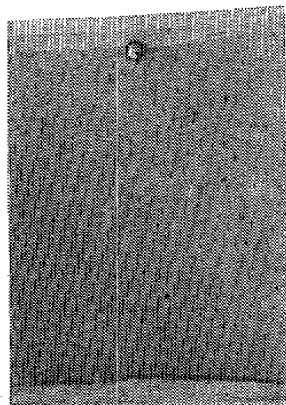
12 $\text{Elp Ni-P(10)TiN(3)}$ 

13 彫金/Ni(20)Au(1)

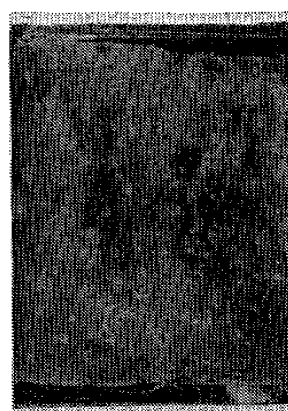
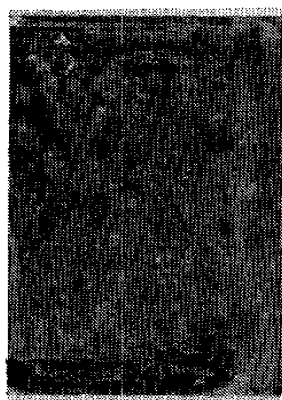
14 Ni(20)Au(1)/彫金 15 Ni(10)TiN(3) 

図—9—4 表面処理銅板の現地暴露試験

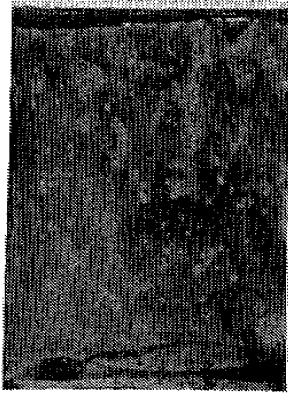
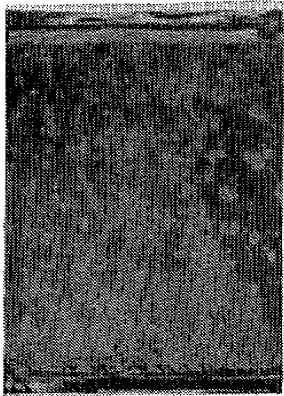
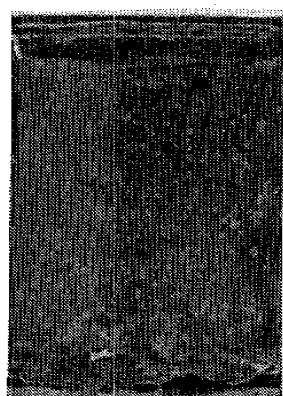
16 Au(1)TiN(3)(JCC)



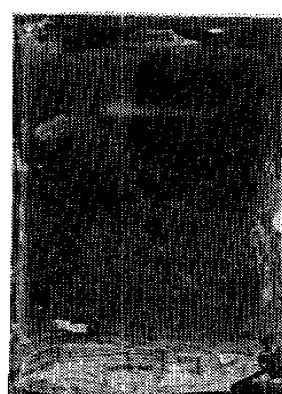
17 Ni(20)Au(2)



18 Ni(20)Au(3)

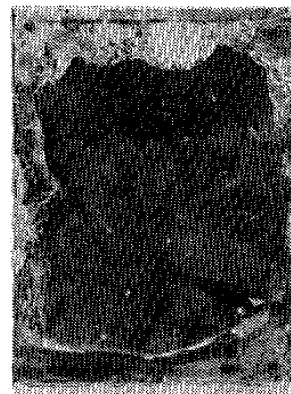
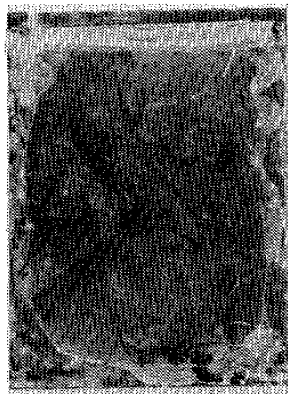
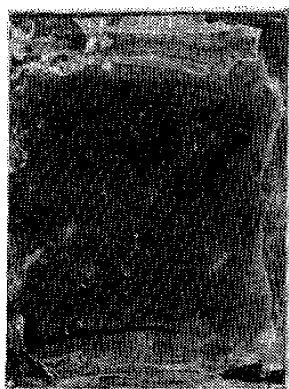


19 Ni(20)Au(2)/P

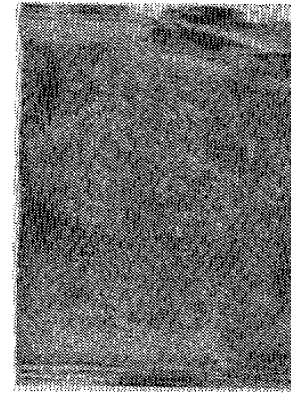
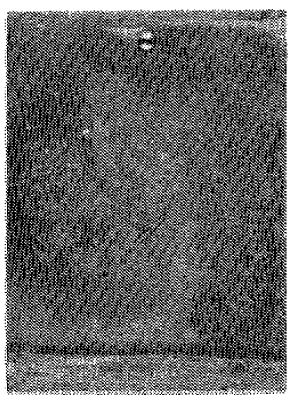
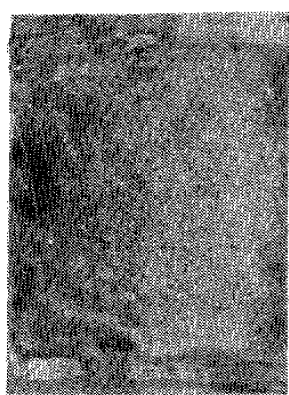


図—9—5 表面処理銅板の現地暴露試験

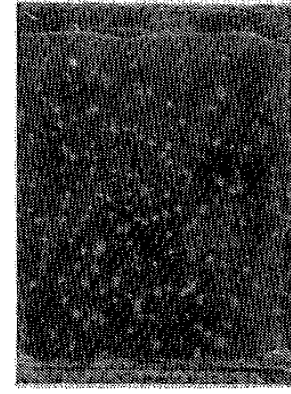
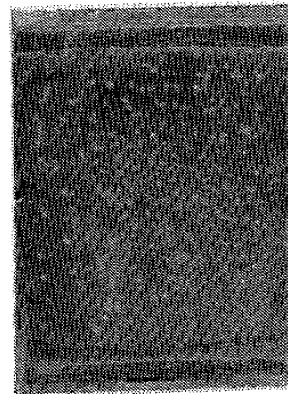
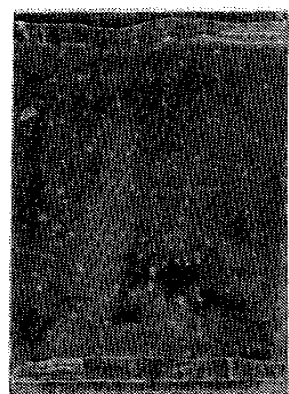
20 Ni(20)Au(1)/P



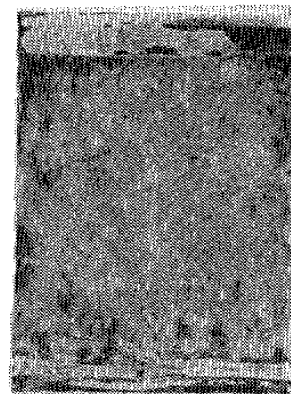
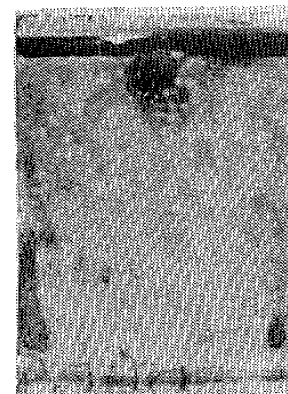
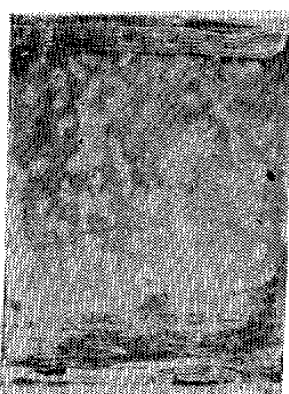
21 TiN(3)(JCC)



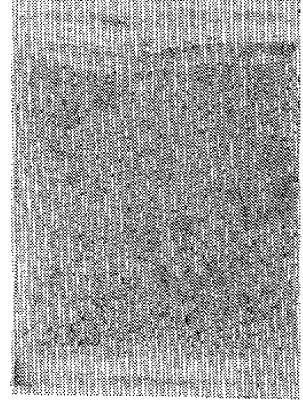
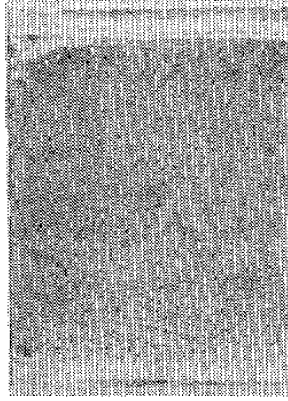
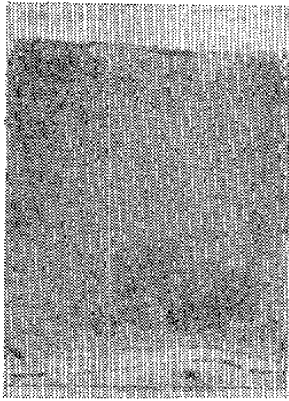
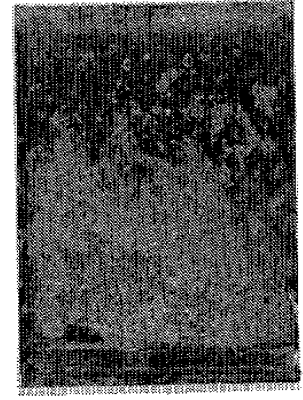
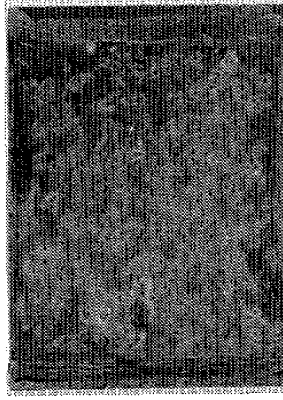
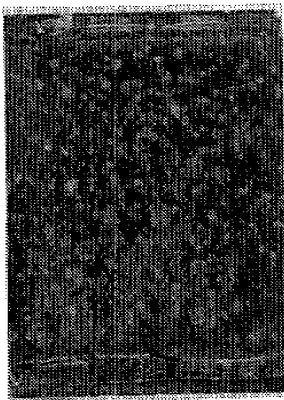
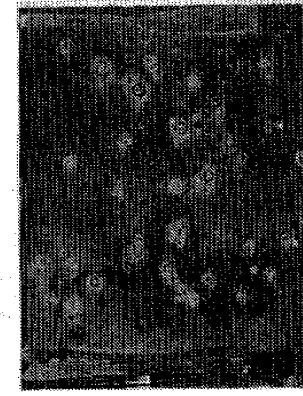
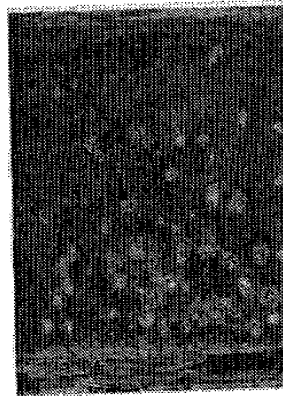
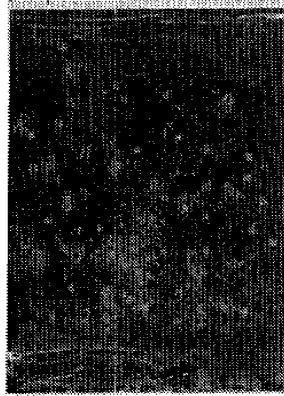
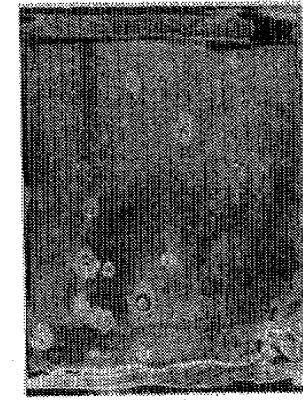
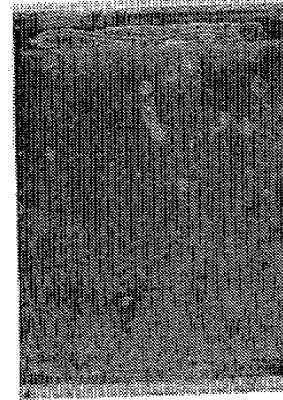
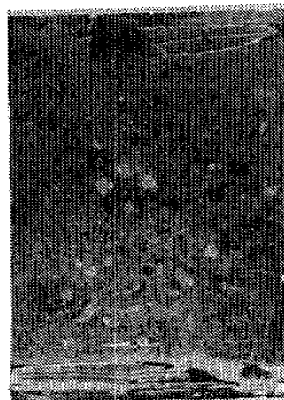
22 Ni(20)Au(1)TiN(3)



23 Ni(20)Au(5)

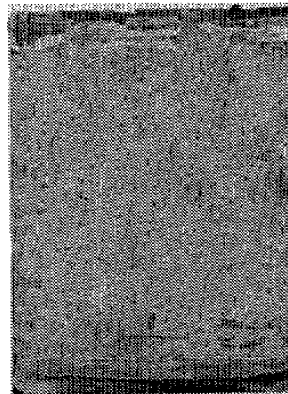
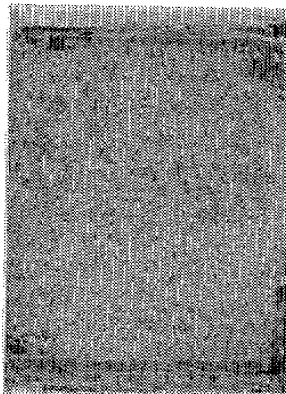
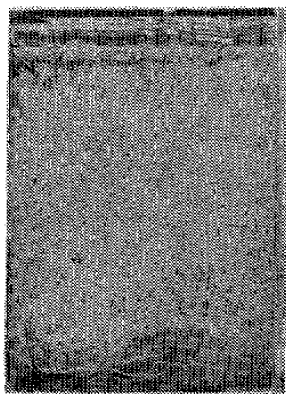


図—9—6 表面処理銅板の現地暴露試験

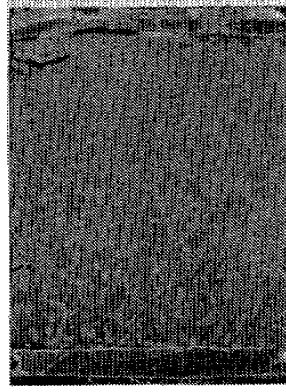
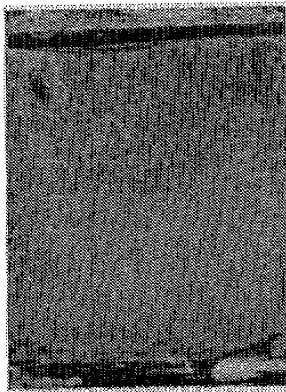
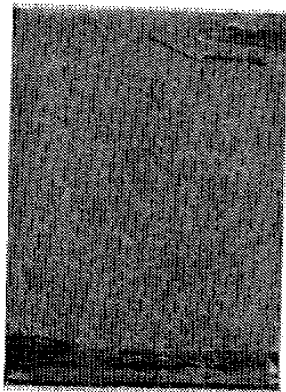
24 Sand/Elp Ni-P(20)Au(1)**25** Au(1)**26** Au(2)**27** Au(3)

図—9—7 表面処理銅板の現地暴露試験

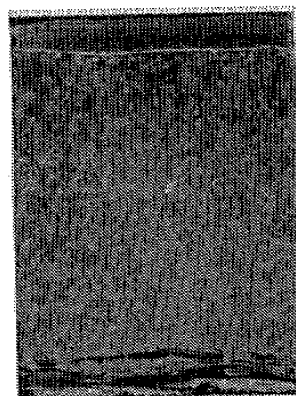
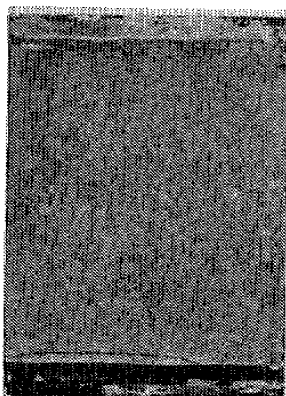
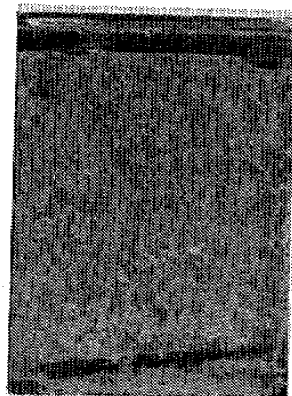
28 Au(0.5)



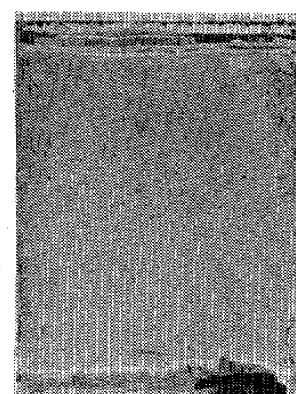
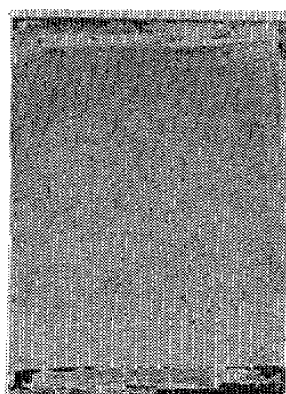
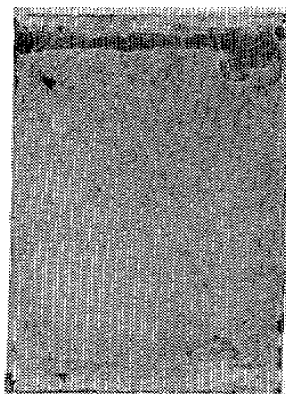
29 Ni(10)Au(0.5)



30 Ni(20)Au(0.5)

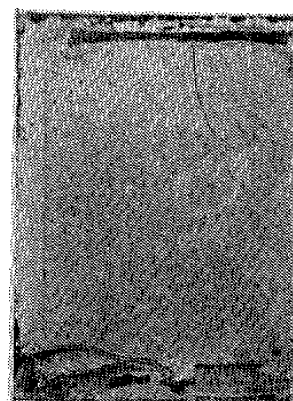
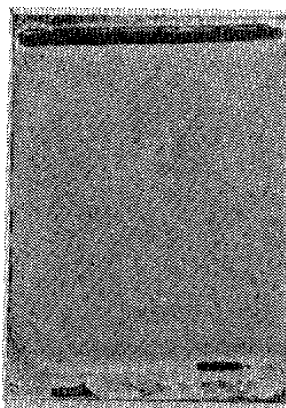
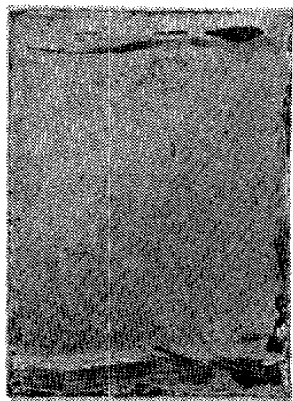


31 Ni(10)Au(0.1)

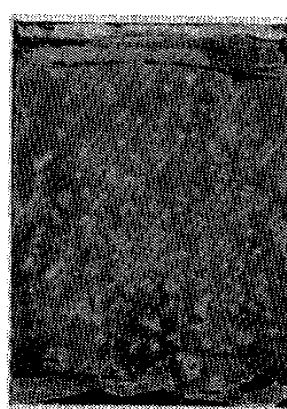
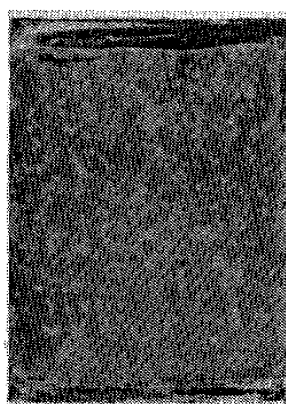
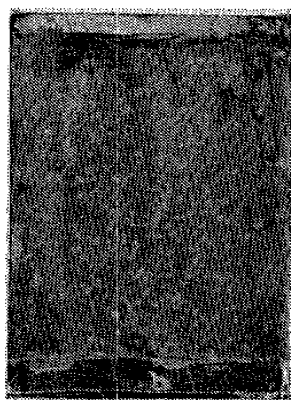


図—9—8 表面処理銅板の現地暴露試験

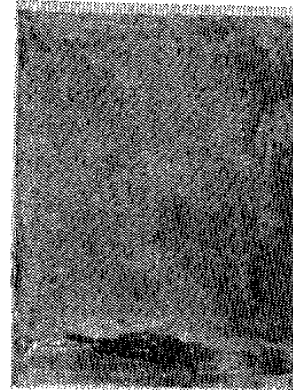
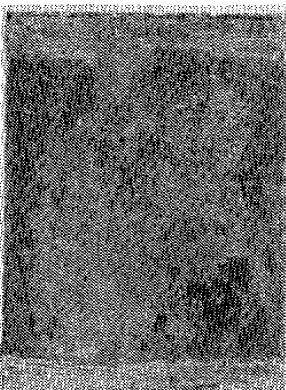
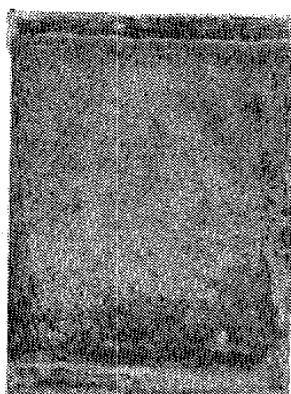
32 Ni(20)Au(0.1)



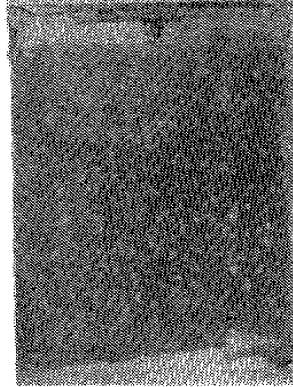
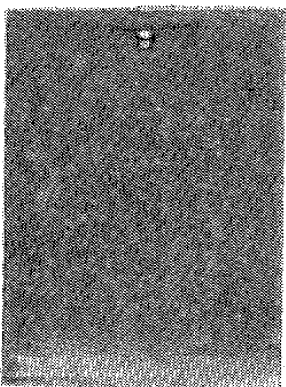
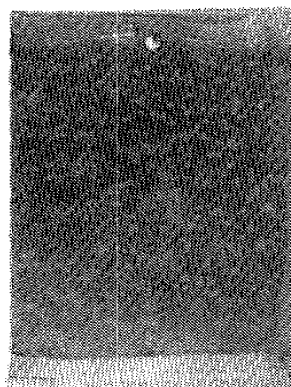
33 Ni(30)Au(0.1)



34 Au-Hgアマルガム法(1)

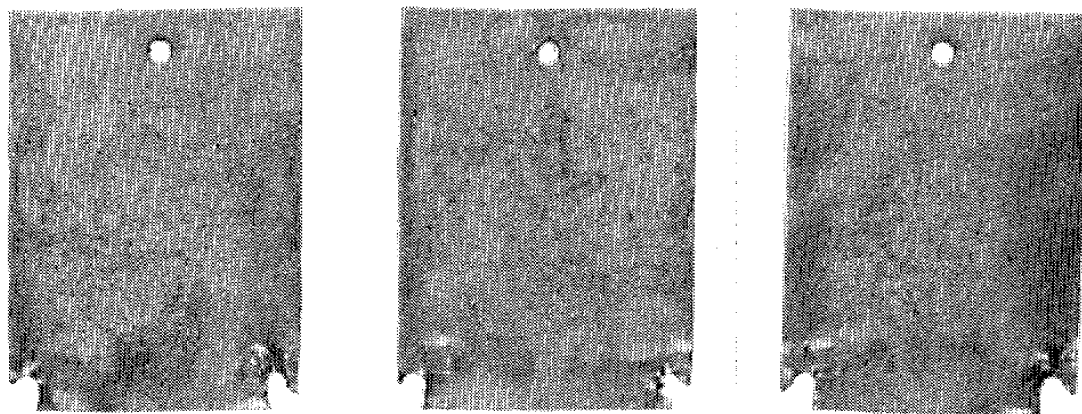


1' Elp Ni-P(10)Au(1)TiN(3)(JCC)

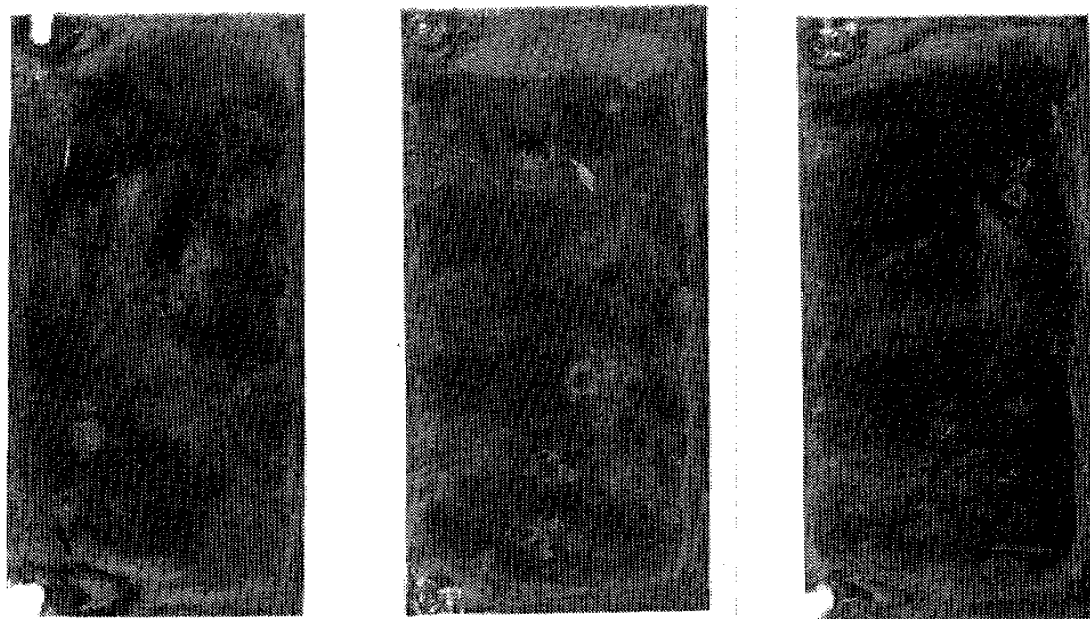


図—9—9 表面処理銅板の現地暴露試験

35 Cu/Cr, TiN



36 SUS/Cr, TiN



図—9—10 表面処理銅板の現地暴露試験

も著しい差異はなかった。

- 2) 下地の電気ニッケルめっきの厚さについては、 $10\mu\text{m}$, $20\mu\text{m}$ とも著しい差異はなかった。
- 3) サンドブラストの影響については、著しい差異が無かった。
- 4) 彫金後金めっきしたものと、金めっき後彫金したものとでは、錆の発生に著しい差異が無かった。彫金の技法については七子打ちの様子が最も錆の発生が多い。素材表面の凹凸が一番激しいためであろう。
- 5) 窒化チタン処理については、あまり耐食性を向上させる効果が少なく、耐食性を補助する著しい作用があるとは断言できない。
- 6) 電着塗装については非常に耐食性の向上に効果があった。

- 7) 金めっきの厚さについては厚いほど耐食性に優れていた。
- 8) 下地ニッケルめっきの有無については、ニッケルめっきを行った方が若干耐食性は向上した。
- 9) 箔鍍金については良好な耐食性は得られなかった。

5-2-2 中性塩水噴霧試験の結果

中性塩水噴霧試験 720 時間噴霧後の結果を表一15, 図一10-1 ~ 4 に示す。中性塩水噴霧試験の結果からは、次の知見が得られる。

- 1) 下地ニッケルめっきの有無については、ニッケルめっきをせずに、銅に直に金めっきを施した方が耐食性はかなり優れていた。
- 2) 下地ニッケルめっきの種類については電気ニッケルめっきでも、無電解ニッケルめっきでも著しい差異はなかった。
- 3) 下地の電気ニッケルめっきの厚さについては、10 μm , 20 μm とも著しい差異は無かった。
- 4) サンドブラストを施してからめっきを行うと、耐食性は少し劣った。これは素材の表面があるためであろう。
- 5) 彫金加工の順についてはめっき後彫金を行うと耐食性はかなり劣った。これは彫金加工によりめっき皮膜にクラックなどが入り、素地金属の露呈する部分が多くなり耐食性が劣ったものであろう。七子打ちの部分が最も錆の発生がひどかった。
- 6) 箔鍍金については同じ厚さの電気めっきより耐食性は劣った。
- 7) 金めっきの厚さについては厚いほど耐食性は優れていた。
- 8) 窒化チタン処理については、窒化チタン処理のみでは優れた耐食性は無かった。しかし、ステンレス、あるいは厚い金めっき皮膜には良い窒化チタンの効果が表れている。
- 9) 電着塗装については非常に耐食性の向上に効果があった。

表一15 中性塩水噴霧試験結果

No.	表面処理仕様	720時間噴霧時間後の状態		総合的な 外観評価
		R. N.	腐食状態	
1	Elp Ni-P (10) Au (1) TiN (3)	1	緑青かなり発生した	×
2	Elp Ni-P (10) Au (1)	1	緑青かなり発生した	×
3	Ni (10) Au (1) TiN (3)	2	緑青かなり発生した	×
4	Ni (10) Au (1)	1	緑青かなり発生した	×
5	Ni (10) Au (1)/P	9	ごく少し白さび発生した	○
6	Ni (20) Au (1)	0	白, 緑青かなり発生した	×
7	Sand/Ni (10) Au (1)	0	白, 緑青かなり発生した	×
8	Sand/Ni (20) Au (1)	0	白, 緑青かなり発生した	×
9	Sand/Ni (20) Au (1)/P	9	ごく少し白さび発生した	○
10	Elp Ni-P (20) Au (1)	0	緑青かなり発生した	×
11	彫金/Au (1)	2	緑青かなり発生した	×

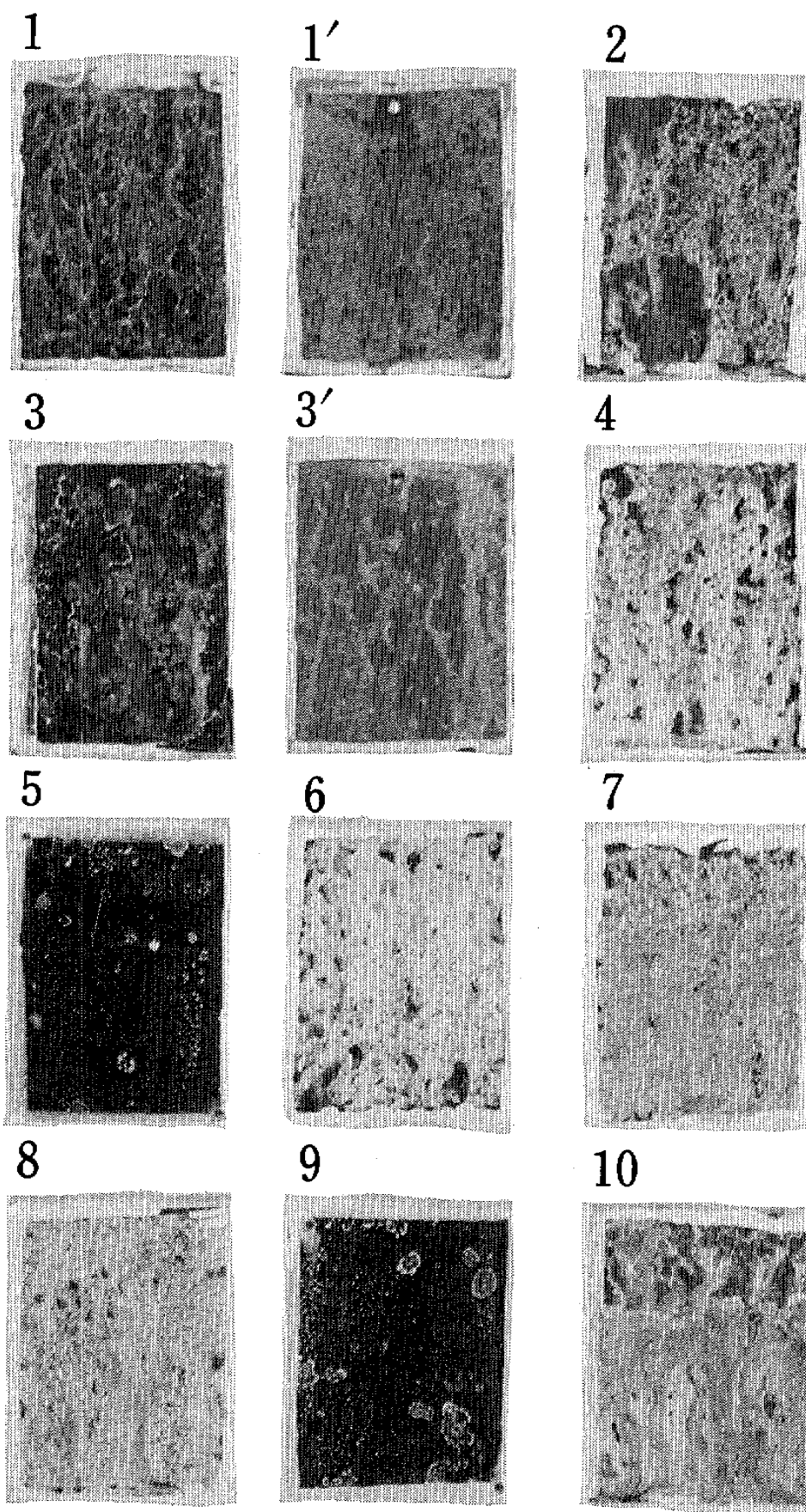
(表-15 つづき)

No.	表面処理仕様	720時間噴霧時間後の状態		総合的な 外観評価
		R. N.	腐食状態	
12	Eip Ni-P (10) TiN (3)	2	緑青かなり発生した	×
13	彫金/Ni (20) Au (1)	1	白, 緑青全面に発生した	×
14	Ni (20) Au (1)/彫金	0	緑青かなり発生した	×
15	Ni (10) TiN (3)	1	緑青かなり発生した	×
16	Au (1) TiN (3)	7	緑青少し発生した	○
17	Ni (20) Au (2)	1	白, 緑青かなり発生した	×
18	Ni (20) Au (3)	2	白, 緑青かなり発生した	×
19	Ni (20) Au (2)/P	9	ごく少し白さび発生した	○
20	Ni (20) Au (1)/P	9	ごく少し白さび発生した	○
21	TiN (3)	0	紫色に変色した	×
22	Ni (20) Au (1) TiN (3)	1	白, 緑青かなり発生した	×
23	Ni (20) Au (5)	2	白, 緑青かなり発生した	×
24	Sand/Elp Ni-P (20) Au (1)	0	緑青かなり発生した	×
25	Au (1)	7	緑青斑点少し発生した	○
26	Au (2)	7	緑青斑点少し発生した	○
27	Au (3)	7	緑青斑点少し発生した	○
28	Au (0.5)	5	緑青斑点少し発生した	△
29	Ni (10) Au (0.5)	0	白, 緑青全面に発生した	×
30	Ni (20) Au (0.5)	0	白, 緑青全面に発生した	×
31	Ni (10) Au (0.1)	0	白, 緑青全面に発生した	×
32	Ni (20) Au (0.1)	0	白, 緑青全面に発生した	×
33	Ni (30) Au (0.1)	0	白, 緑青全面に発生した	×
34	Au-Hg アマルガム法	1	白, 緑青かなり発生した	×
35	Cr (0.5) TiN (3)	5	紫色に変色した 試験時間313H	△
36	SUS/Cr (0.5) TiN (3)	9	赤さび発生した 試験時間312H	○

総合的評価での記号：○ 腐食生成物が少なく, かなり耐食性が良好である。

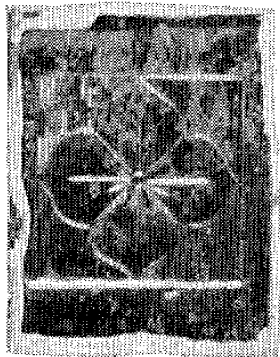
△ 腐食生成物が中程度に発生している。

× 腐食生成物が多く発生し, 耐食性に劣る。



図一〇—一 表面処理銅板の塩水噴霧試験

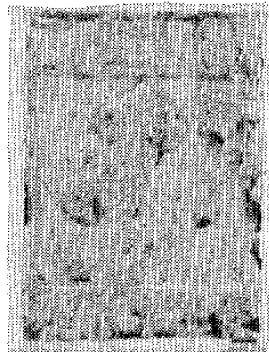
11



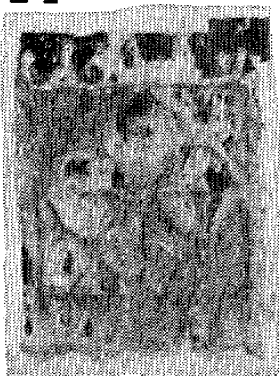
12



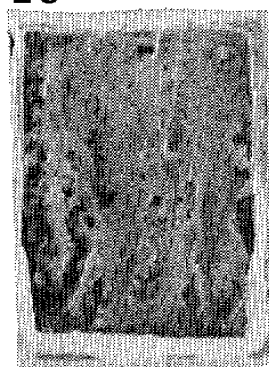
13



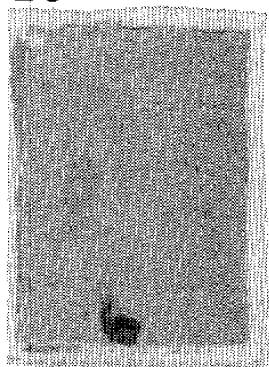
14



15



16



17



18



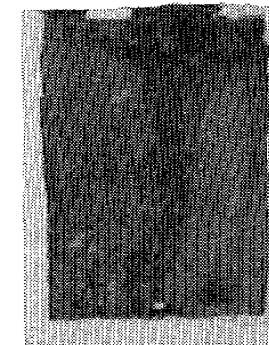
19



20



21



22

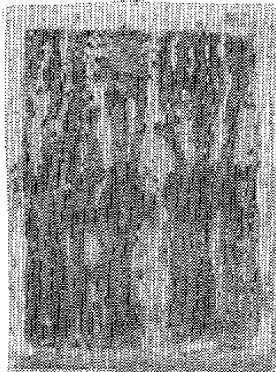


図一〇—2 表面処理銅板の塩水噴霧試験

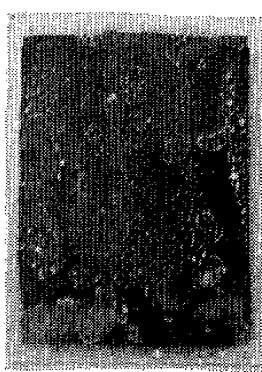
23



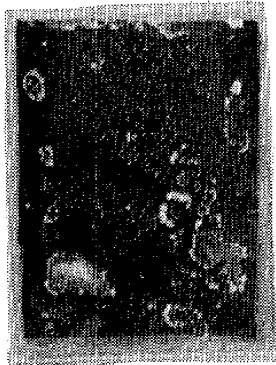
24



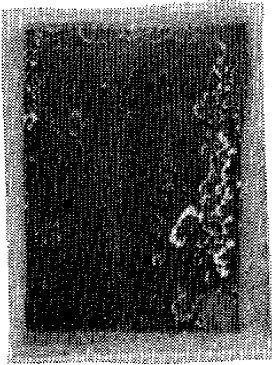
25



26



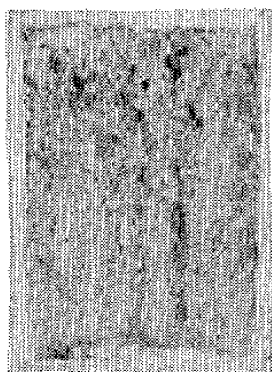
27



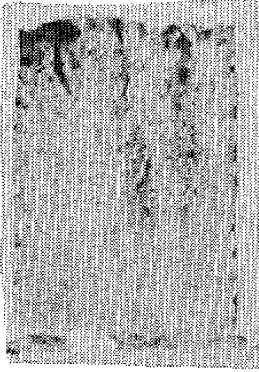
28



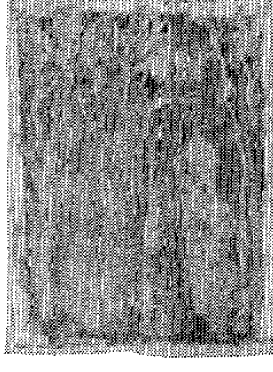
29



30



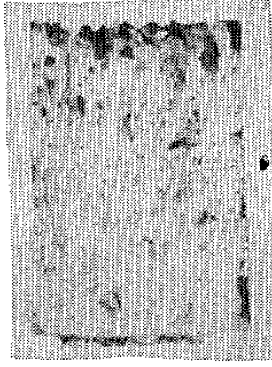
31



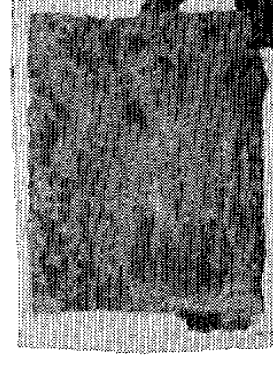
32



33



34

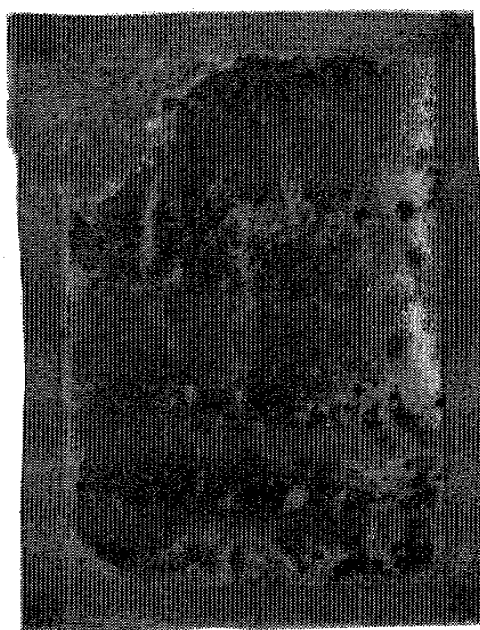


図一〇—3 表面処理銅板の塩水噴霧試験

35



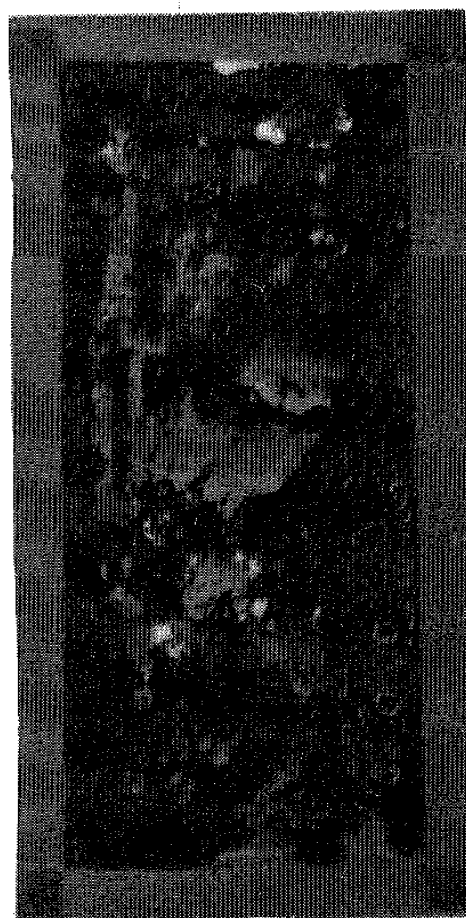
35



36



36



図—10—4 表面処理銅板の塩水噴霧試験

5-2-3 キャス試験

キャス試験 720 時間噴霧後の結果を表-16, 図-11-1 ~ 4 に示す。キャス試験の結果から次の知見が得られる。

- 1) 下地ニッケルめっきの有無については、著しい差異は無かった。これは中性塩水噴霧試験と異なった結果となった。
- 2) 下地ニッケルめっきの種類については電気ニッケルめっきでも、無電解ニッケルめっきでも著しい差異はなかった。
- 3) 下地の電気ニッケルめっきの厚さについては、10 μm より 20 μm の方が若干耐食性は良かった。
- 4) サンドブラストを施してからめっきを行うと、耐食性は少し劣った。これは素材の表面が荒れるためであろう。
- 5) めっき後彫金を行うとめっき皮膜にクラックなどが入り、耐食性はかなり劣った。七子打ちの部分が最も錆の発生がひどかった。
- 6) 金めっき法については、金めっきの厚さを同じとすると、箔鍍金法より電気金めっき法の方がはるかに耐食性は良かった。
- 7) 金めっきの厚さについては厚いほど耐食性に優れていた。
- 8) 窒化チタン処理については、窒化チタン処理のみでは優れた耐食性は無かった。しかし、ステンレス、あるいは厚い金めっき皮膜には良い結果が表れていた。
- 9) 電着塗装については非常に耐食性の向上に効果があった。

表-16 キャス試験結果

No.	表面処理仕様	720時間噴霧時間後の状態		総合的な 外観評価
		R. N.	腐食状態	
1	Elp Ni-P (10) Au (1) TiN (3)	0	緑青全面に発生 336Hで中止	×
2	Elp Ni-P (10) Au (1)	0	緑青全面に発生 120Hで中止	×
3	Ni (10) Au (1) TiN (3)	0	緑青全面に発生 504Hで中止	×
4	Ni (10) Au (1)	0	緑青全面に発生した	×
5	Ni (10) Au (1)/P	8	ごく少し緑青発生した	○
6	Ni (20) Au (1)	1	緑青かなり発生した	×
7	Sand/Ni (10) Au (1)	1	緑青かなり発生した	×
8	Sand/Ni (20) Au (1)	0	緑青全面に発生した	×
9	Sand/Ni (20) Au (1)/P	8	少し白さび発生した	○
10	Elp Ni-P (20) Au (1)	0	緑青全面に発生 120Hで中止	×
11	彫金/Au (1)	1	緑青かなり発生 120Hで中止	×
12	Elp Ni-P (10) TiN (3)	0	緑青全面に発生 120Hで中止	×
13	彫金/Ni (20) Au (1)	4	緑青かなり発生した	△
14	Ni (20) Au (1)/彫金	0	緑青かなり発生した	×

(表-16 つづき)

No.	表面処理仕様	720時間噴霧時間後の状態		総合的な 外観評価
		R. N.	腐食状態	
15	Ni (10) TiN (3)	0	緑青全面に発生 336Hで中止	×
16	Au (1) TiN (3)	0	緑青少し発生した	○
17	Ni (20) Au (2)	8	緑青少し発生した	○
18	Ni (20) Au (3)	8	緑青少し発生した	○
19	Ni (20) Au (2)/P	9	少し白さび発生した	○
20	Ni (20) Au (1)/P	9	少し白さび発生した	○
21	TiN (3)	0	緑青全面に発生 120Hで中止	×
22	Ni (20) Au (1) TiN (3)	1	緑青かなり発生 120Hで中止	×
23	Ni (20) Au (5)	7	緑青少し発生した	△
24	Sand/Elp Ni-P (20) Au (1)	0	緑青全面に発生 120Hで中止	×
25	Au (1)	8	緑青少し発生した	○
26	Au (2)	9	緑青斑点少し発生した	○
27	Au (3)	9	緑青斑点少し発生した	○
28	Au (0.5)	3	緑青かなり発生した	×
29	Ni (10) Au (0.5)	0	緑青全面に発生 504Hで中止	×
30	Ni (20) Au (0.5)	3	緑青かなり発生 504Hで中止	×
31	Ni (10) Au (0.1)	0	緑青全面に発生	×
32	Ni (20) Au (0.1)	0	緑青全面に発生	×
33	Ni (30) Au (0.1)	1	緑青全面に発生	×
34	Au-Hg アマルガム法 (1)	0	緑青全面に発生 504Hで中止	×
35	Cr (0.5) TiN (3)	0	緑青全面に発生 144Hで中止	×
36	SUS/Cr (0.5) TiN (3)	4	赤さび発生した 312Hで中止	△

総合的評価での記号：○ 腐食生成物が少なく，かなり耐食性が良好である。

△ 腐食生成物が中程度に発生している。

× 腐食生成物が多く発生し，耐食性に劣る。

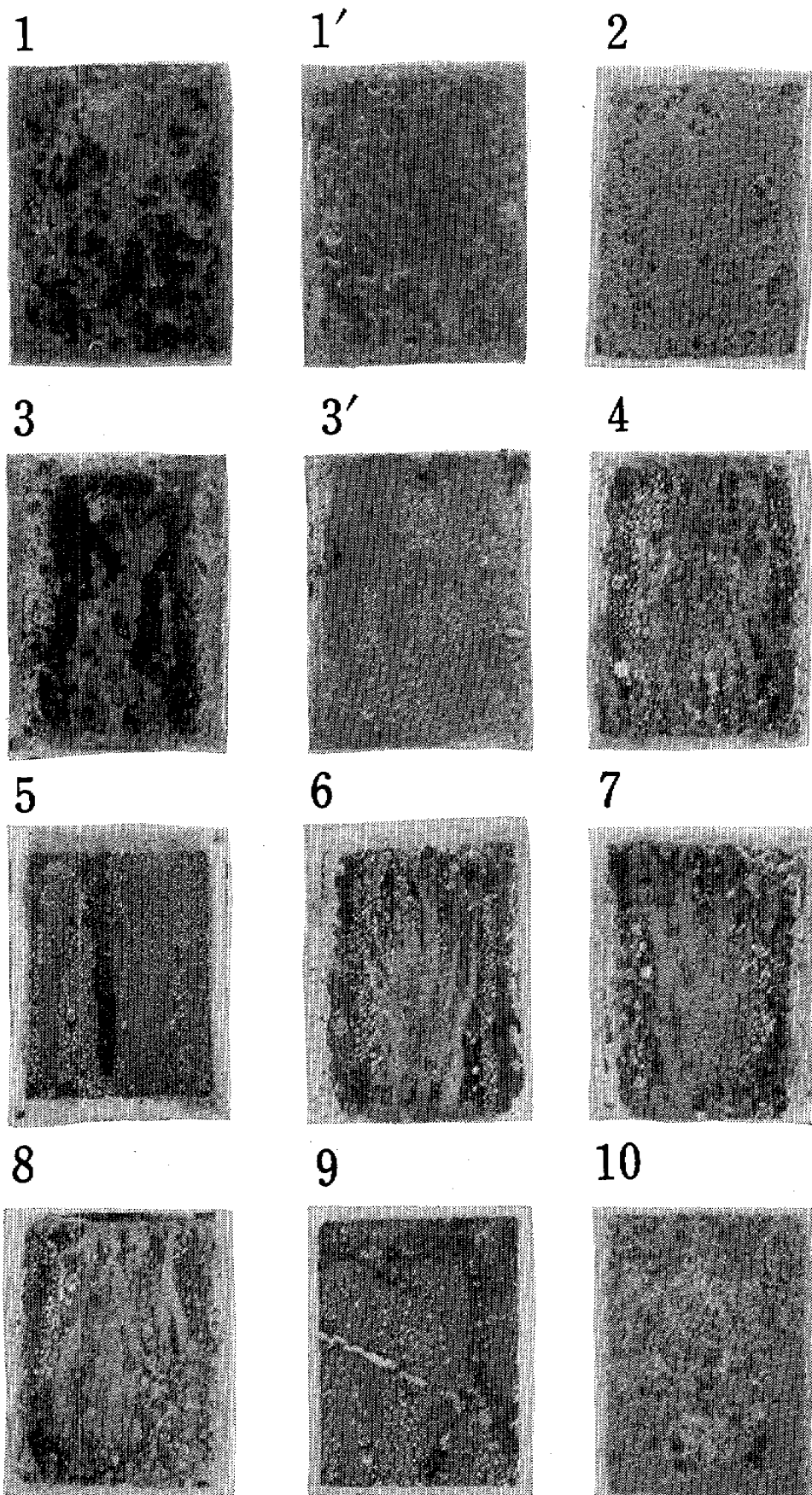


図-11-1 表面処理銅板のキャス試験

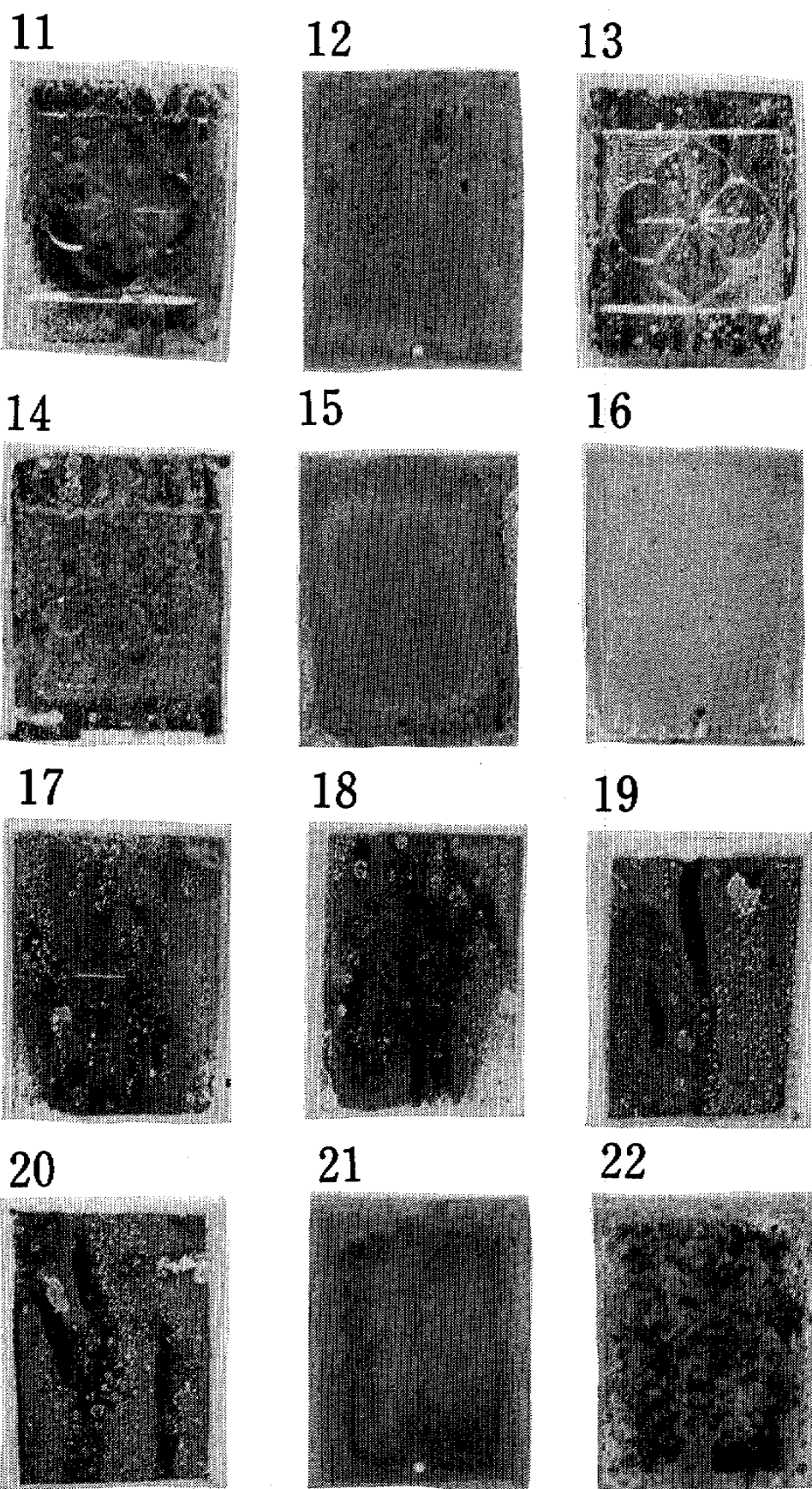
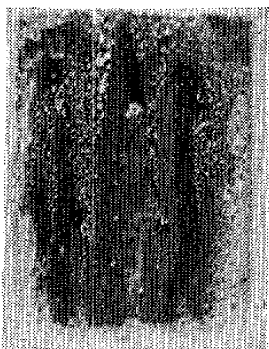


図-11-2 表面処理銅板のキヤス試験

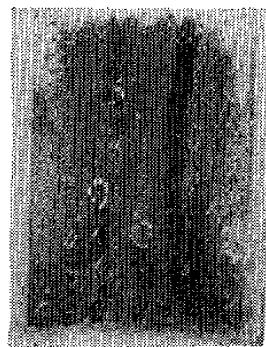
23



24



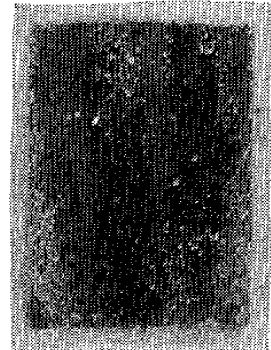
25



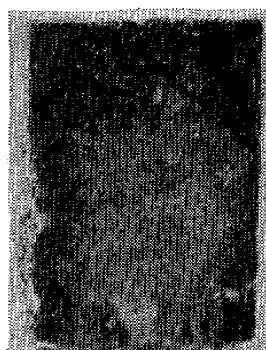
26



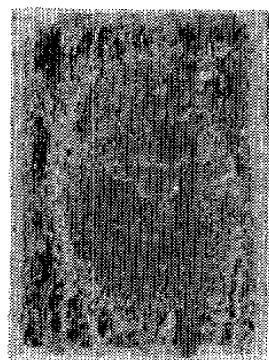
27



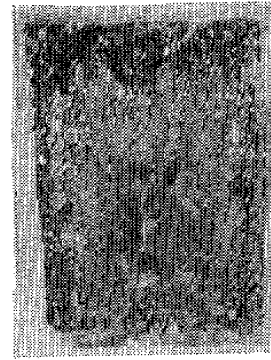
28



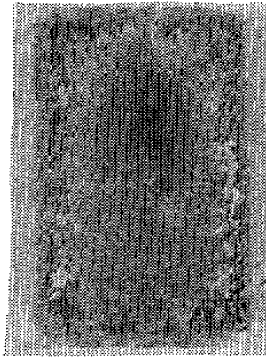
29



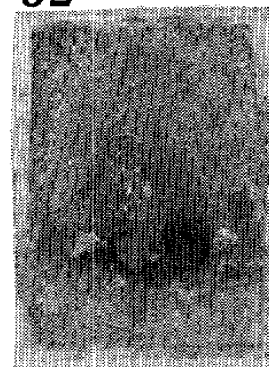
30



31



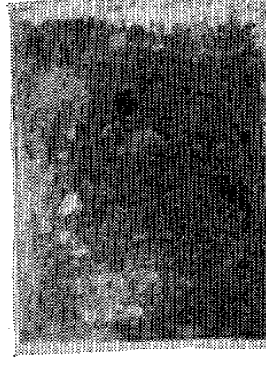
32



33

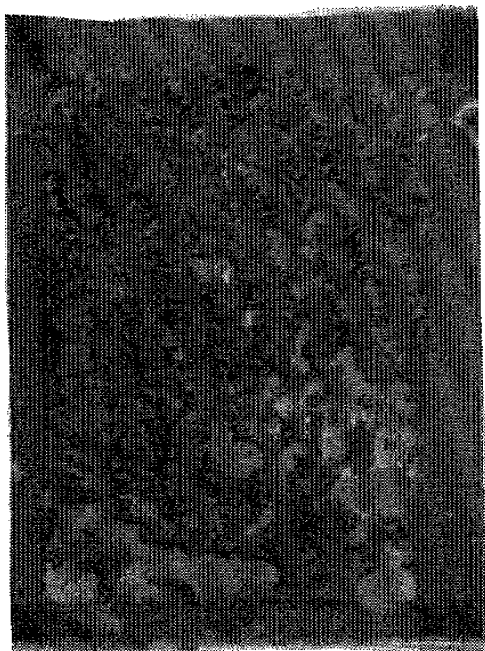


34

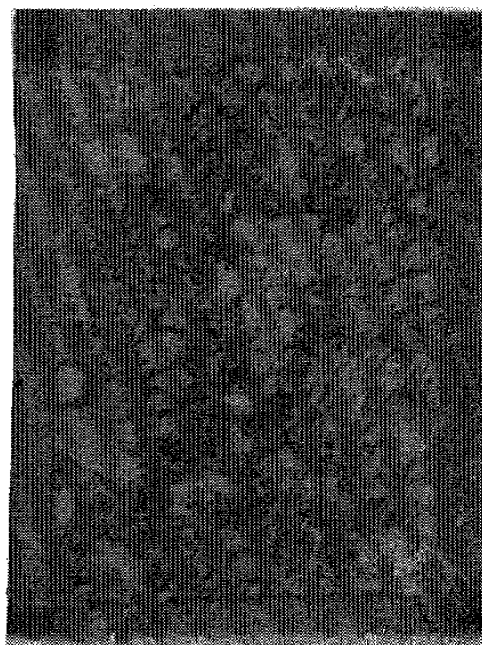


図一11-3 表面処理銅板のキャス試験

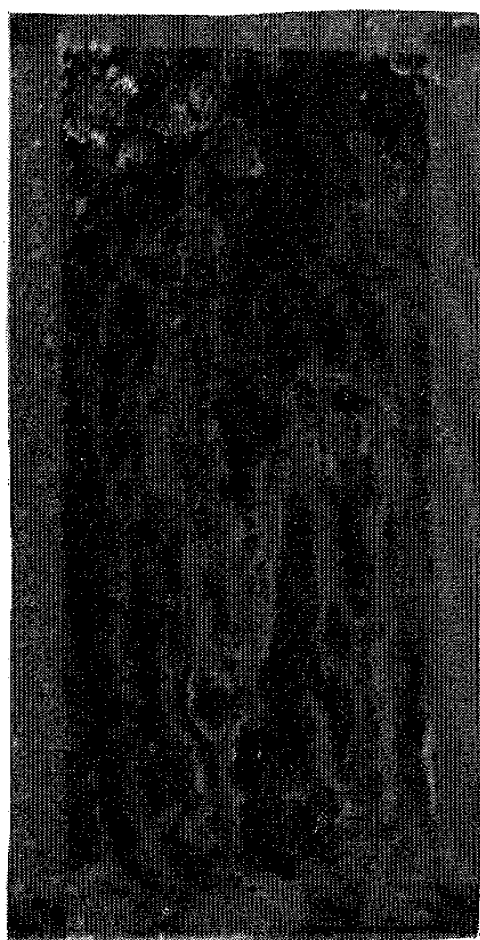
35



35



36



36



図-11-4 表面処理銅板のキヤス試験

5-3 考 察

- 1) 現地暴露試験結果の傾向は、促進腐食試験とほぼ同様の傾向を示した。
- 2) 15カ月の現地暴露試験結果は、中性塩水噴霧試験 240 時間、あるいはキャス試験32時間位であり、緑青の発生は促進腐食試験よりはるかに少なかった。
- 3) 促進腐食試験の結果でかなり良好だった、金の厚づけめっきした試験片は、現地暴露試験ではそれほど耐食性は良好では無かった。これは現地では砂粒などが軟らかい金めっき皮膜に衝突し、皮膜を傷つけたためではないだろうか。
- 4) 下地のニッケルめっきの必要性については次の2点から必要がないと判断した。
 - ① 設置された場所の雰囲気によるだろうが、現地暴露試験と環境条件が似ている中性塩水噴霧試験の長期促進腐食試験では効果が無かった。
 - ② ニッケルめっきのピンホールなどを考え、シンプルなめっき工程の方が品質管理がやりやすい。
- 5) 金めっき法については、箔鍍金より電気めっきの方が耐食性に優れていた。
- 6) 金めっきの厚さは厚い方が耐食性は良好で、 $3\mu\text{m}$ は必要である。
- 7) 電着塗装の耐食性の向上に及ぼす効果は著しかった。塗膜は、金属を大気中の水分や腐食性雰囲気から遮断し、めっき皮膜のピンホールの箇所で発生するめっき皮膜と素材金属との局部電池による腐食を防止していると考ええる。また、塗膜は金めっき皮膜への砂粒子の飛散衝突を防止していると考ええる。ただし、促進腐食試験結果では見られなかったが、現地暴露試験結果では、試験片のエッジからの塗膜剥離が認められた。
- 8) 窒化チタン処理は、これのみでは優れた耐食性は無かった。しかし、素材、あるいはめっきの耐食性の向上を補助する効果があると思われるので、使用の仕方を工夫する必要がある。例えば、ステンレス材、耐食性の良いめっきの上に施すなど。

6. 電着塗装の検討

金めっきを施した神社取付金具の耐久性を向上させるために、素材の選定を含めて各種表面処理の検討を行ってきた。その結果、金めっき後の塗装による保護処理が有効であることが明らかとなった。そこで、めっき上クリヤー塗装として最も耐久性があり、金との付着性が良いと考えられる電着塗装による保護処理について、電着方法（アニオン型 or カチオン型）、塗料樹脂の種類、膜厚差、などから検討を行った。

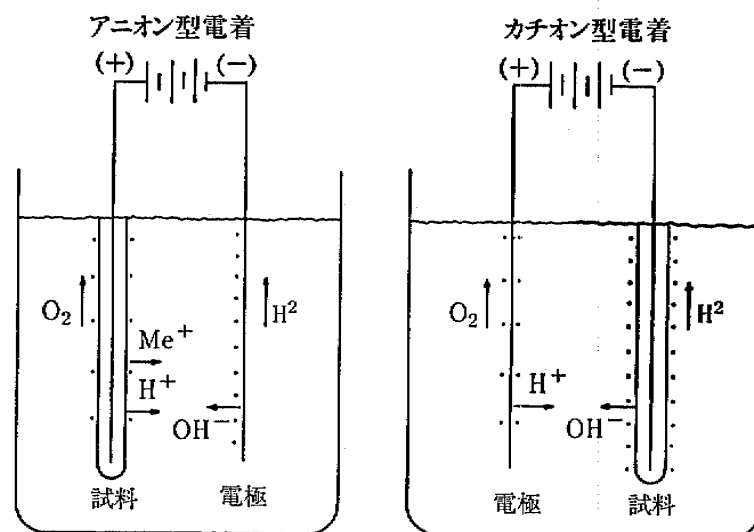
6-1 実験方法

6-1-1 試験片の作成

1) 塗料の選択

金属素材の耐久性を塗料・塗膜により向上させるには、塗膜の耐候性、耐食性が優れていることが必要となる。また、平滑で不活性な金めっき表面は塗膜の付着性が悪く、この付着性能が特に顔料の混練されていないクリヤー塗膜では耐候性、耐食性に大きく影響を与える。さらに、これまでの屋外暴露実験の結果から明らかなように金めっき上クリヤー塗膜の場合、周辺エッジ部から侵食が始まることから、エッジカバー性に優れていることが必要となる。これらの要求を満たす塗装仕様としては、電着塗装による保護処理が有効だと考えられる。電着塗装を選択した根拠を次に、電着塗装における樹脂析出の原理を図-12に示す。

- ① 塗膜の密着性が良い。
- ② 塗膜厚が均一で、つきまわり性が良い。



	アニオン型電着	カチオン型電着
塗料状態 エマルジョン (水分散)	$\sim\sim\sim\text{COO}^- + \text{BH}^+$ アクリル樹脂 塩基	$\sim\sim\sim\text{NH}^+ + \text{A}^-$ アミノアクリル樹脂 酸
電極反応	陽極(被塗物) a) $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{e}^-$ $\downarrow \sim\sim\sim\text{COO}^-$ $\sim\sim\sim\text{COOH}$ (析出) b) $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{n+} + n\text{e}^-$ $\downarrow \sim\sim\sim\text{COO}^-$ $(\sim\sim\sim\text{COO}) \text{Me}$ (析出) 陰極(対極) $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2 \uparrow$	陽極(対極) $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{e}^-$ 陰極(被塗物) $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2 \uparrow$ \swarrow $\sim\sim\sim\text{N}^+$ \downarrow $\sim\sim\sim\text{N}$ (析出) + H_2O

Meは金属の略

図—12 電着塗装の原理

表—17 塗装試験片一覧

試験片 No.	塗料種類	樹脂	乾燥条件	膜厚
A	カチオン型電着塗料	アクリル系	180°C × 30分	3~6 μm
B	アニオン型電着塗料	アクリル系(含ふっ素)	190°C × 30分	6~8 μm
C	アニオン型電着塗料	アクリル系	180°C × 20分	6~8 μm
D	アニオン型電着塗料	アクリル系	180°C × 30分	15~17 μm

③ 表面の凹凸部、鋭角部、板のエッジ部分でも均一につく。

電着用塗料に用いられている樹脂系には、アクリル系、エポキシ系、アルキッド系、ポリブタジエン系などがある。これらのうち、めっき素地にはクリアー塗膜という条件から、透明性が高く塗膜自身の耐候性にも優れるアクリル樹脂系の電着塗料が適している。今回は、これらの理由から市販のアクリル樹脂系電着塗料を3種類選択し試料として用いた。

2) 素材

市販のハルセル試験用銅板 (JIS C 8026 縦×横×厚さ: 100×67×0.3 mm) に約 1 μ m の電気金めっきを行ったものを用いた。銅板の成分組成は表—5のとおりである。

3) 作成手順

タイプの異なる電着塗料 3 種類とその内 1 種類については膜厚を 2 段階に変えた計 4 種類の試験片を作成した。作成した試験片一覧を表—17に示す。

6—1—2 試験方法

1) 一次物性試験

A～D の 4 種類の試験片に対し、JIS K 5400 (1990)「塗料一般試験方法」に基づいて、次の一次物性試験を行った。

- ① 付着性: 8.5.2 碁盤目テープ法 (1 mm 間隔100ます)
- ② 耐衝撃性: 8.3.2 デュポン式 (撃ち型半径 6.35 mm, おもりの質量×高さ: 500 g×50 cm)
- ③ 耐屈曲性: 8.1 耐屈曲性 (心棒の直径 2 mm)

2) 促進耐候試験

JIS K 5400 (1990)「塗料一般試験方法」における 9.8 促進耐候性のサンシャインアーク灯式により行った。

- ① 試験時間 : 500, 750, 1,500時間
- ② 温度 : 63±3°C (ブラックパネル温度計)
- ③ スプレー時間: 120分間中で18分間
- ④ 試験片 : A～Dの4種類
- ⑤ 評価方法 : 目視によるブランク (無負荷の試験片) との比較観察

3) 中性塩水噴霧試験

JIS K 5400 (1990)「塗料一般試験方法」における 9.1 耐塩水噴霧性により行った。

- ① 試験時間 : 1,800時間
- ② 温度 : 35±1°C
- ③ 湿度 : 99～98%
- ④ 塩水の濃度: 5±0.5 w/v%
- ⑤ 試験片 : A～Dの4種類でクロスカット有りと無しのもの各1枚ずつ
- ⑥ 評価方法 : 目視によるブランク (無負荷の試験片) との比較観察

4) キャス試験

JIS H 8502 (1988)「めっきの耐食性試験」における 7. キャス試験方法により行った。

- ① 試験時間: 1,800時間
- ② 試験条件: 表10に示す
- ③ 試験片: A～Dの4種類でクロスカット有りと無しのもの各1枚ずつ
- ④ 評価方法: 目視によるブランク (無負荷の試験片) との比較観察

6—2 実験結果

6—2—1 一次物性試験

一次物性試験の結果を表—18に示す。付着性, 耐衝撃性, 耐屈曲性の各試験とも, それぞれの規格の中では最もきびしい条件で行ったにもかかわらず, A, C, Dにおいてはまったく問題はなかった。ただ, Bの含ふっ素アクリル樹脂アニオン型電着塗料は, 耐衝撃性において塗膜に微細なひび割れが発生した。

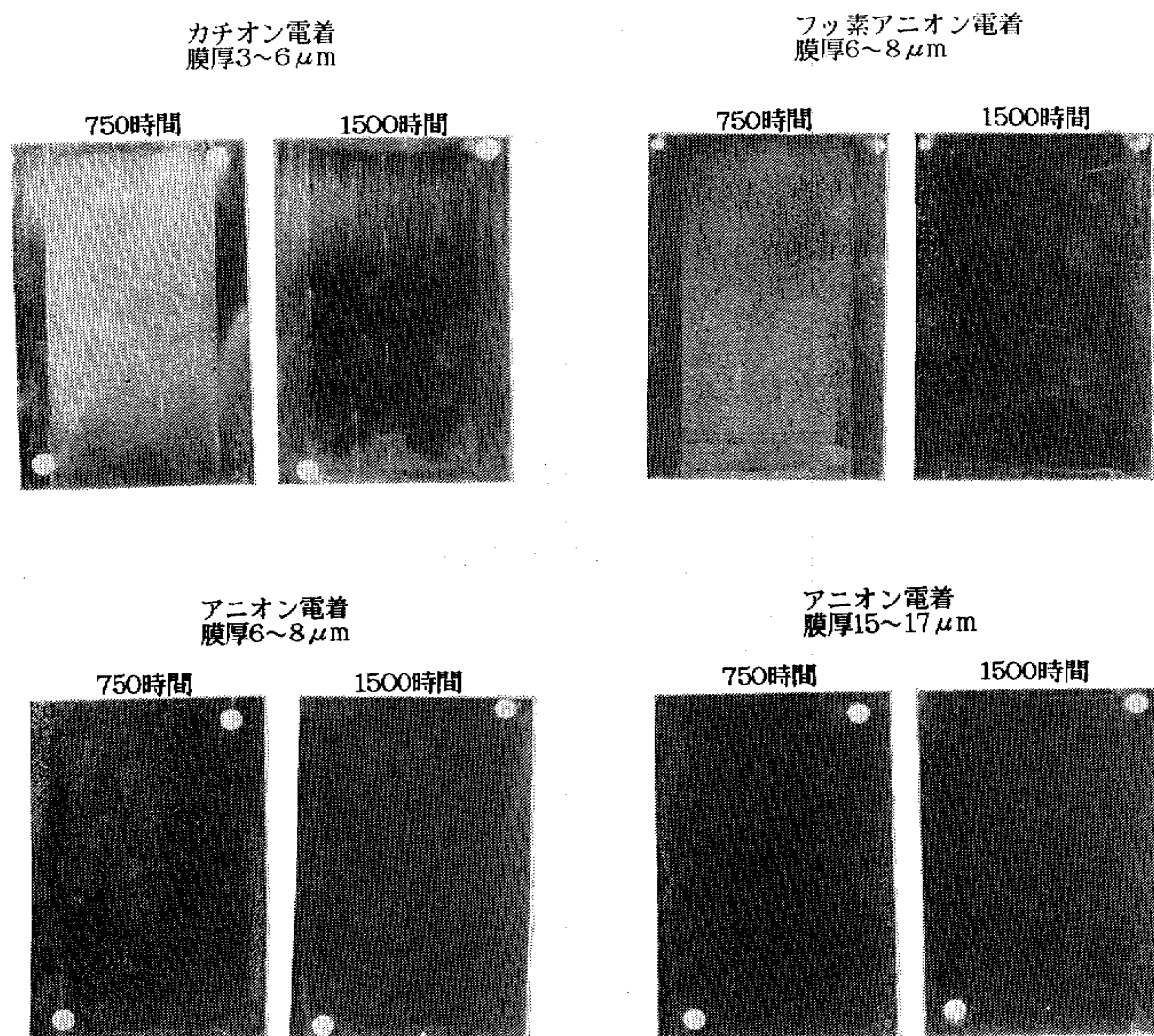
表—18 一次物性試験結果

試験片 No.	付 着 性	耐 衝 撃 性	耐 屈 曲 性
A	100/100 (10点)	変 化 無 し	変 化 無 し
B	100/100 (10点)	微細なひび割れ発生	変 化 無 し
C	100/100 (10点)	変 化 無 し	変 化 無 し
D	100/100 (10点)	変 化 無 し	変 化 無 し

6—2—2 促進耐候試験

促進耐候試験750, 1,500時間の状態を図—13, 外観検査による判定結果を表—19に示す。観察結果の特徴は次のとおりである。

- 1) 表—19には示していないが500時間の時点ではすべての試験片において特に変化は認められなかった。
- 2) 試験片A, Bでチョーキングが発生したがAのアクリル樹脂系カチオン型電着塗料の方がその程度が激しかった。試験片Aは750時間で塗膜全面にチョーキングが発生し劣化が進ん



図—13 電着塗装の促進耐候試験

表一19 促進耐候試験結果

試験片 No.	試験時間	
	750 時間	1,500 時間
A	× 全面にチョーキング発生	× 塗膜の全面剥離発生
B	○ ほとんど変化無し	× 全面にチョーキング発生
C	○ ほとんど変化無し	○ ほとんど変化無し
D	○ ほとんど変化無し	○ ほとんど変化無し

○：ほとんど変化無し △：わずかに変化 ×：大きく変化

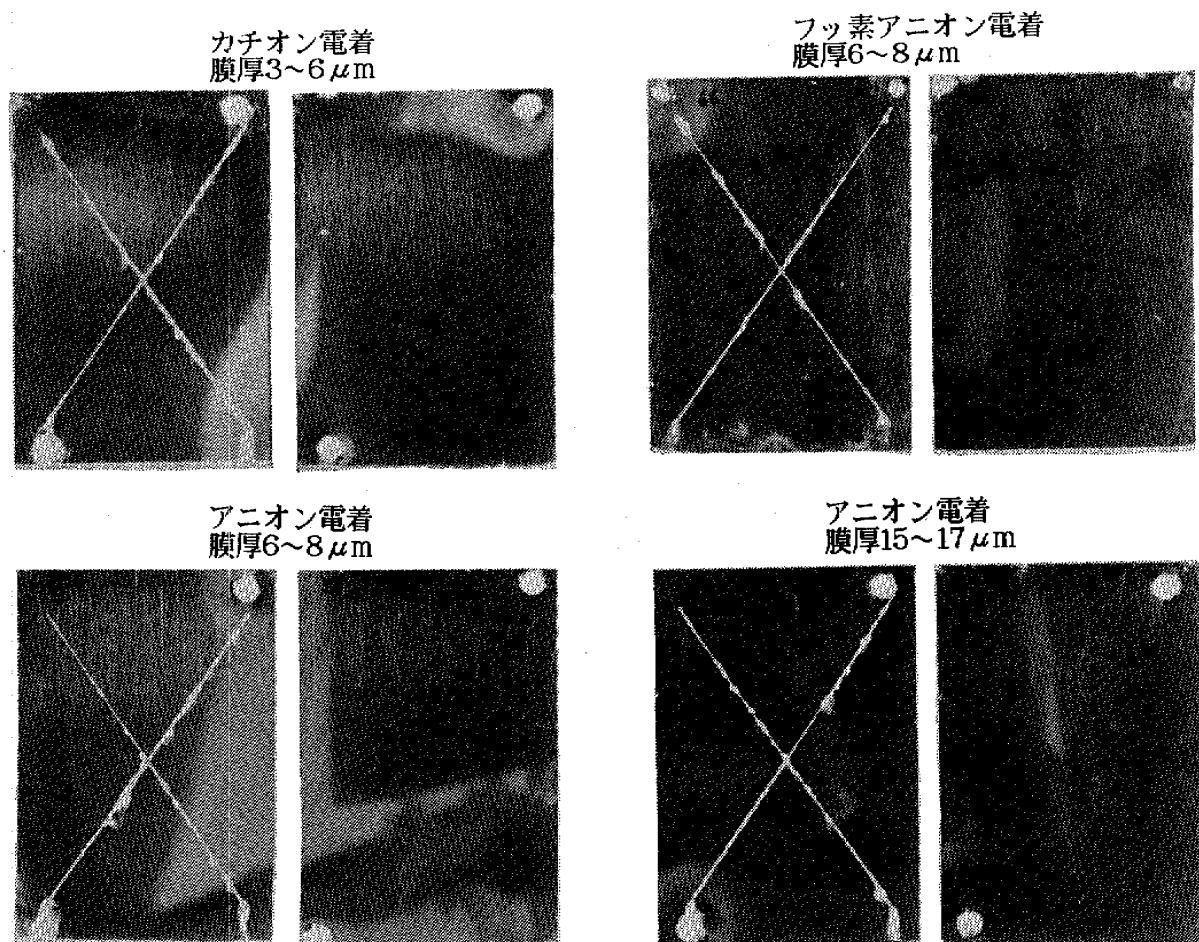
だ結果、1,500時間では膜厚が3～6 μ mと薄いせいもあり塗膜すべてが剥落してしまった。

- 3) 試験片C, Dアクリル樹脂系アニオン型電着塗料は促進耐候試験1,500時間を経過しても水あかの付着によるわずかな光沢低下が見られるほかはほとんど変化が認められなかった。
- 4) 外観の観察結果は優れているものからD, C>B>Aの順となる。

6-2-3 塩水噴霧試験

塩水噴霧試験1,800時間の状態を図一14, 外観検査による判定結果を表一20に示す。観察結果の特徴は次のとおりである。

- 1) 1,800時間といったかなりの長時間試験を行ったにもかかわらず試験片Bの含ふ素アク



図一14 電着塗装の塩水噴霧試験

表-20 塩水噴霧試験(1,800時間)結果

試験片 No.	クロスカット無し	クロスカット有り
A	△ 点状に緑青発生	△ 全面小さなブリスト発生
B	○ ほとんど変化無し	○ ほとんど変化無し
C	○ ほとんど変化無し	○ ほとんど変化無し
D	○ ほとんど変化無し	○ ほとんど変化無し

○：ほとんど変化無し △：わずかに変化 ×：大きく変化

リル樹脂系アニオン型電着塗料，試験片C，Dのアクリル樹脂系アニオン型電着塗料はクロスカット部からの腐食幅は1mm以下，カット無し部でもほとんど変化なく，各試験片間の差は認められなかった。

- 2) 試験片Aのアクリル樹脂系カチオン型電着塗料はクロスカット部からの腐食幅は試験片B，C，Dと差は無いが，カット無し部に点状に小さなブリストおよび緑青が発生している。

6-2-4 キャス試験

キャス試験1,800時間の状態を図-15，外観検査による判定結果を表-21に示す。観察結果の特徴は次のとおりである。

- 1) すべての試験片において周辺部分からの素材腐食が認められる。
- 2) 試験片Aのアクリル樹脂カチオン型電着塗料は，クロスカット部，周辺部からの腐食は小さいものの，カット無し部に点状に緑青が多数発生している。

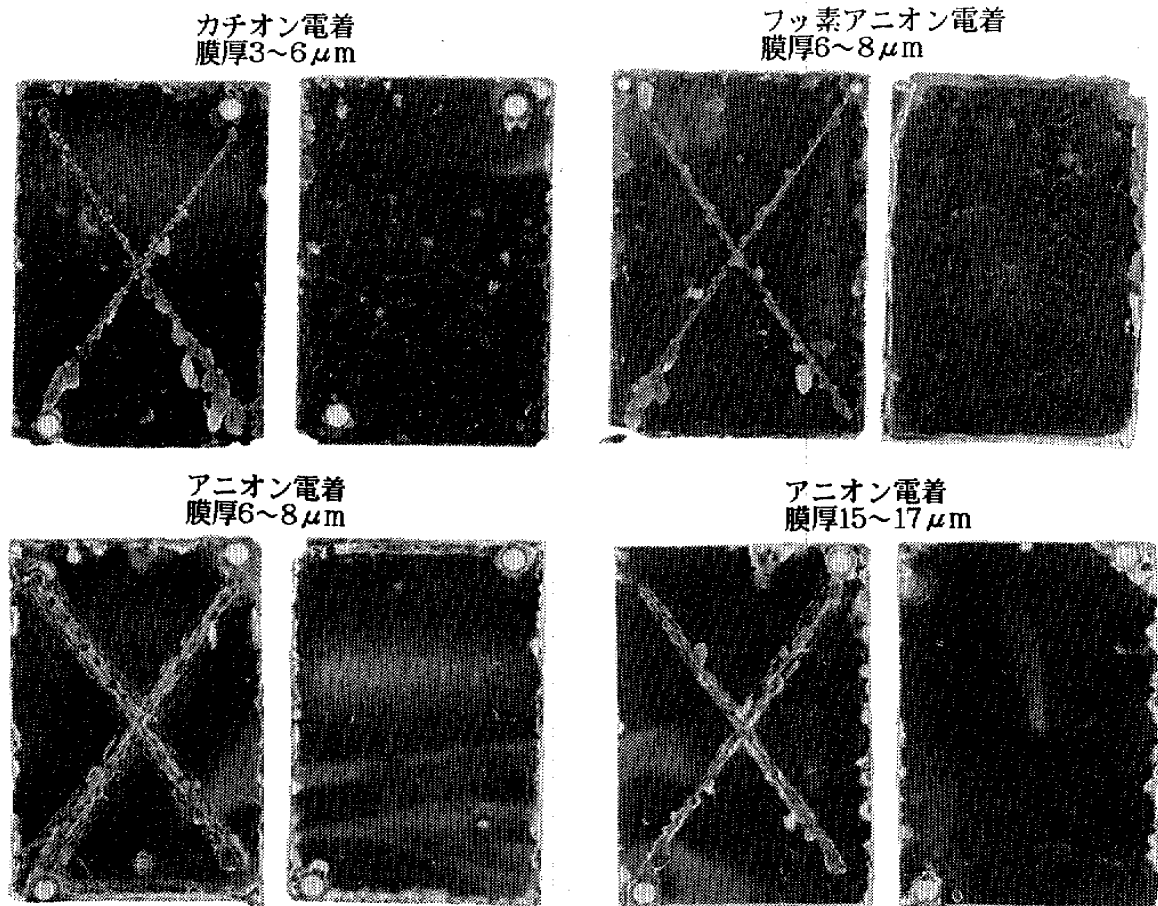


図-15 電着塗装のキャス試験

表-21 キャス試験 (1,800時間) 結果

試験片 No.	クロスカット無し	クロスカット有り
A	× 周辺部と点状に緑青発生	× 周辺部と点状に緑青発生 カット部からの侵食小
B	× 周辺部からの侵食、塗膜の 剝離発生	× 周辺部からの侵食大 カット部からの侵食小
C	△ 周辺部に緑青発生	× 周辺部に緑青発生 カット部からの侵食大
D	△ 周辺部に緑青発生	△ 周辺部に緑青発生 カット部からの侵食やや大

○：ほとんど変化無し △：わずかに変化 ×：大きく変化

- 3) 試験片Bの含ふ素アクリル樹脂系アニオン型電着塗料は、クロスカット部からの腐食は小さいが、周辺部の素材腐食と塗膜剝離の程度は最も激しく、エッジカバー性に乏しい。また塗膜の白濁が認められる。
- 4) 試験片C, Dアクリル樹脂系アニオン型電着塗料は、カット無し部はほとんど変化が無いが、周辺部・クロスカット部からの素材腐食・塗膜剝離が激しい。しかし、膜厚の厚い試験片Dは、素材腐食・塗膜剝離の程度がかなり小さくなっている。
- 5) 今回のキャス試験では、劣化の状況が周辺部、クロスカット部、カット無し部で特徴付けられる。それぞれの部分について劣化程度を優れているものから順位を付けると次のようになる。

- ① 周辺部 : $D \geq A > C \geq B$
 ② クロスカット部 : $A > B > D > C$
 ③ カット無し部 : $D \geq C > B > A$

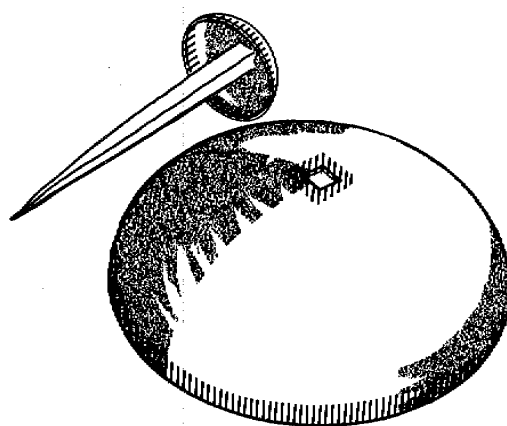
6-3 考 察

本実験は屋内での各種劣化促進試験を主体に行ったものであり、屋外暴露との相関性については問題が残っているが、試験結果から次のことがいえる。

- 1) めっき素地用の電着塗料はアクリル樹脂系が主だが、アニオン型、カチオン型の違いでその塗膜物性はかなり異なる。特に、耐候性において違いがあり、アニオン型電着塗料は促進耐候試験1,500時間でも変化がなく非常に優れている。耐候性が一般的に良いとされているふっ素樹脂(PTFE:四フッ化エチレン)をアクリル樹脂系塗料に分散させた塗膜(試験片B)は、予想外に未処理のアニオン型アクリル樹脂系塗膜(試験片C, D)よりも劣っていた。
- 2) 耐食性は塩水噴霧試験、キャス試験とも試験片Aのカチオン型電着塗料に点状に腐食が発生した。これは、膜厚が $3 \sim 6 \mu\text{m}$ と薄いと塗料の特性から膜の連続性(ピンホールが発生しやすい)の点で問題があると考えられる。それに対し、B, C, Dのアニオン型電着塗料は塗料の流動性が良く、膜の連続性には優れているがエッジカバー性とカット部からの侵食阻止性が劣る。
- 3) 塗料膜厚による影響として試験片CとDを比較してみると、耐候性では差は認められなかった。しかし、キャス試験による耐食性では塗膜を厚くすることでエッジカバー性とカット

部からの侵食阻止性が大きく向上し、その有効性が確認できた。

- 4) 以上のことから、めっき上クリアー塗膜としてアクリル樹脂アニオン型電着塗料が電着塗料の中では最も優れていることが判明した。しかし、まだ充分満足できる性能ではないので、より厚膜にする（メーカーでは最高 20~30 μm 可能）、または他の塗料と複層膜（表面のハードコート処理など）にすることの検討が必要である。



図一16 金具のエッジ部分の取り扱いの一例

- 5) 電着塗装では、高電流密度部分から塗料樹脂の析出が始まるので、塗料がウェットの時点ではエッジ部のつきまわり性はスプレー塗装などの一般塗装方法より高い。しかし、すべての塗料がそうであるように、乾燥工程における樹脂硬化過程でエッジ部の樹脂が両側に収縮するため、結果的に平面部より塗膜厚が薄くなってしまう。そのため、実際の金具を表面処理するときには金具のエッジ部（図一16の斜線部分）をサンドペーパー等で面取りし、エッジ部での樹脂収縮を極力抑える必要がある。

7. さ い ご に

設置した金具はわずか3カ月後には緑青に覆われてしまった。その過酷さは、他の場所にはみられないものである。このような環境下で少しでも長く使用することが可能な金具の製作に資するために実験を行ったが、その結果をまとめると以下のようなことが言える。

- 1) 金属素材として銅板を用いる。
- 2) 金めっきは電気金めっき法で行う。
- 3) 金めっきの厚さは最低3 μm は施し、直接素材に金めっきを行う。
- 4) 彫金加工はめっきをする前に行う。
- 5) 防錆、防傷のためにめっき後、塗装を行う。塗装はアクリル樹脂系のアニオン型電着塗装法で行う。
- 6) 電着塗装における塗膜厚はできる限り厚くする。（20~30 μm まで可能）
- 7) 周辺部の塗膜厚を確保するため、めっき前に金具のエッジ部の面取りをサンドペーパーなどを用いて行っておく。
- 8) このように注意して製作した金具を建物に取り付ける際に、施工時の打撃等で塗膜が損傷して傷がつくと、それが腐食の原因になるので施工方法に工夫が必要であろう。
- 9) メンテナンスに配慮する。

このような点に配慮して製作した金具は、日御碕神社のように過酷な環境下でかなりの耐食性を有していると考えられるので、厳島神社などのように、きびしい環境にある建造物に使用する金具を新造する際には、参考にできる実験結果であると考えている。

本来文化財建造物に設置されている金めっき金具は、伝統的技法によって製作されねばならないが、海岸近くに立地している環境条件の悪さ、金具製作をめぐる社会的環境の変化、さらに実験結果に見られるように伝統的技法で製作された金具では、ほとんど実用に供し得ないことが分かった。また昭和44年の修理の際に、当研究所の指導で、電気銅に電着金めっきをした

後、インクラックを塗装した金具が使用されていることなどから、今回の実験を踏まえて電気めっきで金をめっきし、さらにアクリル樹脂を電着塗装することにした。

この一連の実験で伝統的技法で製作した装飾金具の耐久性について検討する上で正確かつ客観的な判断材料を提供することができたと考えている。これは装飾金具を使用する時の修理方針の問題を考える際の指針になりえるものである。今後の研究の進め方あるいは修理のありかたについて広い分野からの御意見を頂ければ幸いである。

さいごにこの実験を進めるにあたってサンプル製作や技術的な面などで御援助いただいた、森本鋳金具製作所社長森本安之助氏、住友金属鉱山株式会社中央研究所松田史朗主席主任研究員、光鍍金工業㈱内田悦美氏、㈱シミズ部長清水芳次氏、腐食試験等で御世話いただいた東京都立工業技術センター関係者の諸氏に感謝いたします。また文化庁文化財保護部建造物課天田起雄主任文化財調査官、中村雅治文化財調査官および財団法人文化財建造物保存技術協会伊原恵司事業部長、山本雅治参事の指導、助言にお礼申し上げます。

参 考 文 献

「重要文化財 日御碕神社社殿修理工事報告書」日御碕神社社殿修理委員会 昭和44年9月

Durability of Decorative Metal Fittings on Buildings

Shigeo AOKI, Takeo KADOKURA, Ihoe SAITO*,
Masahiro SUZUKI*, Toshio KINOSHITA*

On the Japanese temples or shrines, there are many decorations with gilded copper. These fittings are put on the outside of the buildings. Because of environmental pollutions in recent years, these fittings have become corroded. Especially at temples and shrines standing near the sea, many gilded decorations have corroded remarkably by the multiple effect of salty wind and acid rain. One of the typical cases of such corrosion is the decorative fittings of "Hinomisaki Shrine," Taisha-cho, Shimane prefecture.

We were asked to change the corroded fittings of Hinomisaki Shrine to ones. Before changing, in order to make new fittings with good durability, it was necessary to examine about (1) ordinary fittings (2) metal material (3) surface treatment with good durability and the like. Test pieces of various kinds were made and durability was examined by exposure test in site, salt spray test and CASS test (Copper Accelerated Acetic Acid Salt Spray test).

According to the results, we decided to make the new fittings with the following conditions ;

- 1) Copper sheet should be used as material
- 2) Gilding should be electroplated
- 3) Minimum thickness of gilding should be $3\mu\text{m}$; gilding should be applied directly onto the material
- 4) Engraving should be done before gilding
- 5) Surface should be coated by anion electron deposition coating to protect fittings from corrosion and scratches by gritty wind
- 6) Coating film by electron deposition should be made as thickly as possible ($20\text{--}30\mu\text{m}$ is possible)
- 7) In order to secure the thickness of the coating film, the edges should be rounded before gilding
- 8) Care should be taken when in attaching the fittings to the pillar so as not to damage the film
- 9) Consideration should be taken for maintenance

* Tokyo Metropolitan Industrial Technology Center